

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU TETRABENZYLITITANE

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Jacques CAUSSE

Licencié ès Sciences

Ingénieur-chimiste diplômé

de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de MONTPELLIER (France)

pour l'obtention du titre de

Docteur ès Sciences



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555024_0006

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU TETRABENZYLITANE

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Jacques CAUSSE

Licencié ès Sciences

Ingénieur-chimiste diplômé

de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de MONTPELLIER (France)

pour l'obtention du titre de

Docteur ès Sciences



UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES

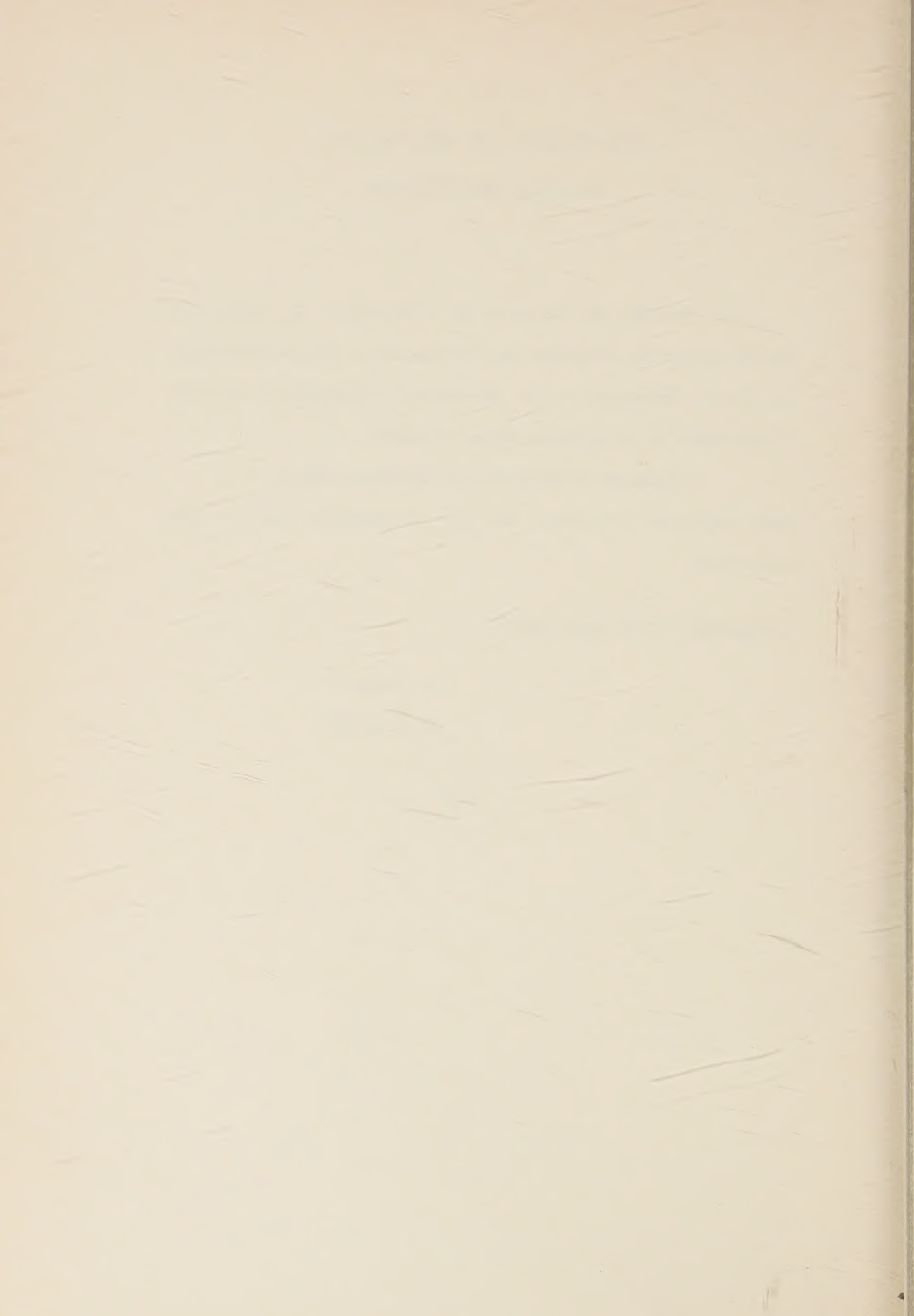
*La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de Messieurs les Professeurs A. Jacot-Guillarmod,
R. Perrot (Besançon) et M. Mousseron (Montpellier), autorise
l'impression de la présente thèse, intitulée :*

*« Etude de la réactivité du tétrabenzyltitane »
sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont
contenues.*

Neuchâtel, le 22 mars 1971

Le Doyen :

R. BADER



A ma fille.

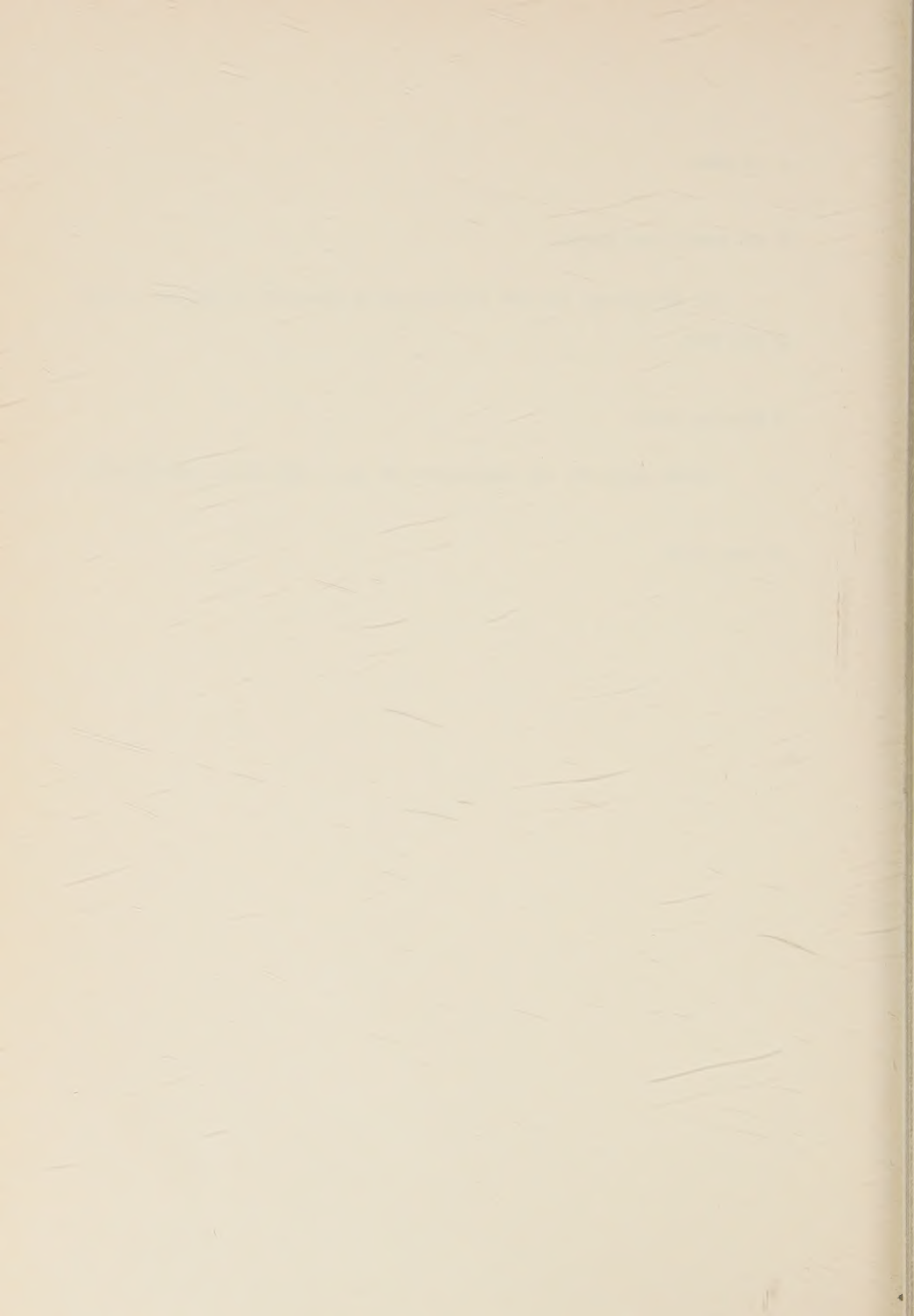
A ma mère, à ma femme.

En témoignage de tout l'amour que je leur porte et de tout ce que je leur dois.

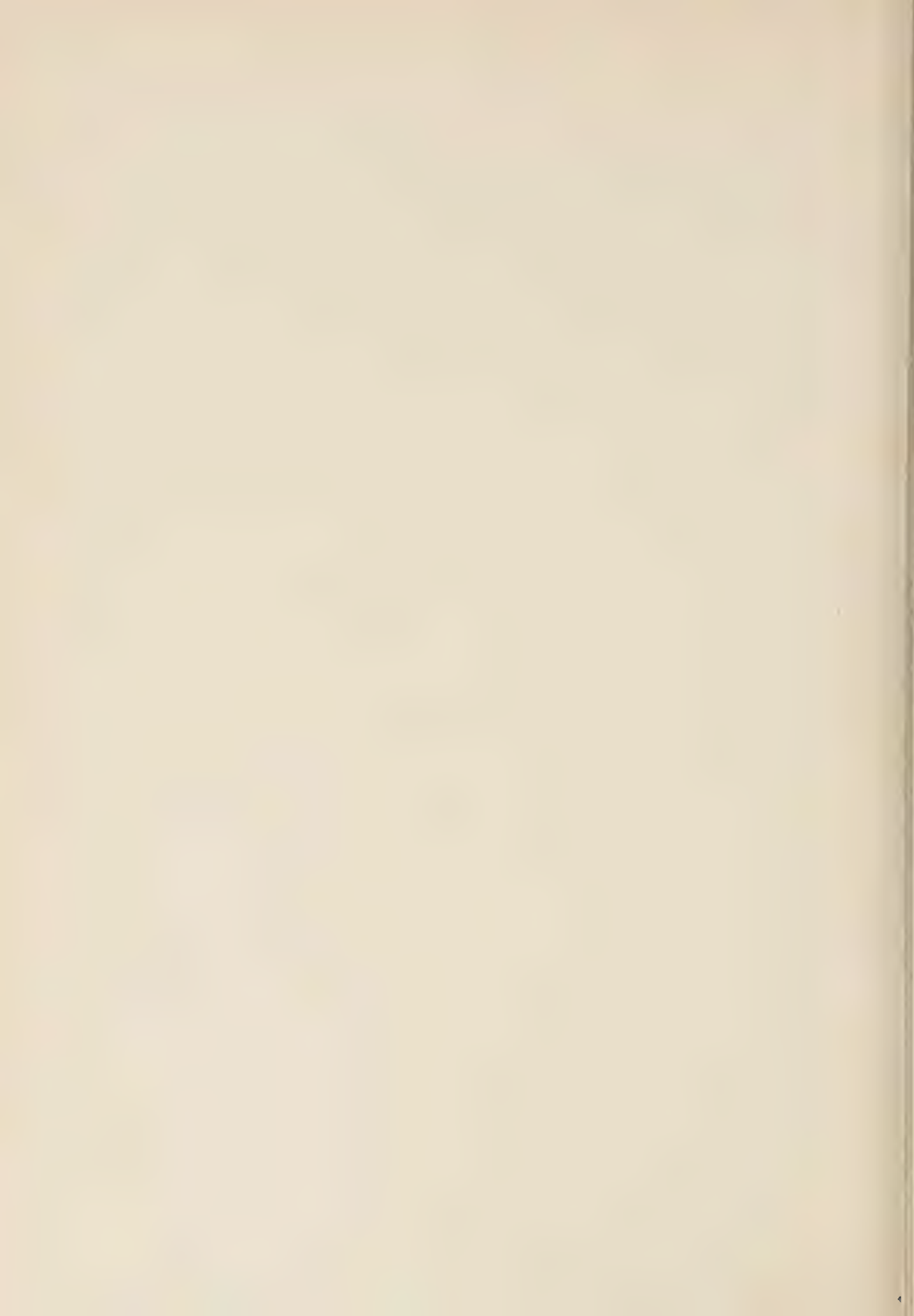
A tous les miens.

Qu'ils trouvent ici l'assurance de mon affectueux attachement.

A mes amis.



Nous tenons à remercier le département de l'Instruction publique du canton de NEUCHÂTEL, de nous avoir confié un poste d'assistant qui a permis la réalisation de cette thèse et qui a sans cesse été pour nous une source d'enrichissement intellectuel et humain par les contacts extrêmement sympathiques que nous avons eu auprès des étudiants.



A notre MAITRE,

Monsieur le Professeur M. MOUSSERON.

A la faculté par son cours magistral, il éveilla en nous le goût pour la chimie organique.

Il nous a fait l'honneur de nous recevoir dans son école.

Nous le remercions du profit que nous avons tiré de son enseignement incomparable ; nous n'oublierons pas le sens des grands principes humains et scientifiques qu'il n'a cessé de nous inculquer.

Nous le prions d'accepter cette thèse comme respectueux hommage d'un de ses élèves, qu'il soit assuré de notre fidèle attachement.



A notre Directeur de thèse,

Monsieur le Professeur A. JACOT-GUILLARMOD.

Il nous a fait le plaisir de nous recevoir dans son service.

Au cours de cette thèse, de juillet 1967 à janvier 1971, il nous a accordé une aide et un soutien précieux et nous a fait bénéficier de la rigueur de son jugement et de ses profondes connaissances chimiques.

De tout cela nous le remercions, qu'il nous soit permis de lui témoigner notre reconnaissance.



A Monsieur le Professeur R. PERROT.

Nous le remercions de sa sympathie et de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de siéger à notre jury de thèse.



A Monsieur le Docteur F. L'EPLATTENIER,

A Monsieur le Docteur P. HARDT.

Nous les remercions de leur aide amicale et de nous avoir fait profiter de leurs grandes connaissances dans le domaine de la chimie des composés organométalliques.



A Monsieur le Docteur H. GOLD

A Monsieur le Docteur R. TABACCHI.

Nous les remercions pour le dévouement qu'ils ont mis pour nous aider et nous guider au cours de cette thèse.



INTRODUCTION

1. OBJET DE NOTRE INVESTIGATION

L'intérêt suscité par la chimie organique du titane n'a cessé de croître durant ces dix dernières années. Le phénomène est probablement lié au fait que ces composés organométalliques se sont révélés être d'excellents catalyseurs de polymérisation des oléfines. Certes, il faut remonter au milieu du siècle passé pour découvrir les premiers travaux consacrés à ce domaine, mais les tentatives infructueuses de créer une liaison titane-carbone ont découragé nombre de chercheurs. Ce n'est que depuis quelques années que les chimistes allemands, dont THIELE & MUELLER, leurs collègues russes LATYAEVA & RAZUVAEV et surtout les chercheurs de l'Université de Neuchâtel, ont ouvert la voie à la synthèse de composés tétraalkyl-, tétraaryl-titane.

Toutefois, il demeure que les propriétés réactionnelles n'ont été que peu étudiées, si ce n'est par l'équipe neuchâteloise¹⁾, et cela uniquement en ce qui concerne le comportement de la liaison Ti-C vis-à-vis de l'oxygène et du brome, étude poursuivie par GIANNINI et ses collaborateurs¹⁾ en ce qui concerne l'action d'un alcool et de l'acide chlorhydrique gazeux.

1) Voir § 2.5

Dans un travail préliminaire effectué à l'institut de chimie de l'Université de Neuchâtel, SCHWENDIMANN¹⁾ avait relevé que le tétrabenzyltitane se prêtait à la réaction anormale avec les aldéhydes, réaction observée avec l'organomagnésien correspondant. Il nous est donc apparu important, ayant maintenant accès au tétrabenzyltitane pur, d'étudier systématiquement sa réactivité avec des molécules du type de celles qui réagissent avec les magnésiens, les zinciques, les aluminiques et les cadmiens.

Cette approche a nécessité d'abord l'adaptation des méthodes de synthèse à une échelle plus grande, pour nous permettre dans la mesure du possible de séparer et d'identifier les produits de réactions. L'étude systématique a été conduite en vue de procéder chaque fois à l'établissement d'un bilan de réaction.

Dans les grandes lignes, notre travail peut se résumer ainsi :

- Etude bibliographique de la réactivité des organométalliques qui pourrait être comparable à celle du tétrabenzyltitane.
- Adaptation des méthodes de synthèse du tétrabenzyltitane à notre problème.
- Etude de la réactivité du tétrabenzyltitane principalement avec des composés possédant une fonction carbonyle, ainsi qu'avec le benzonitrile, l'oxyde de propylène et le dioxyde de carbone.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Synthèses des composés tétraorganotitaniques, en particulier du tétrabenzyltitane

L'étude de la synthèse des composés organotitaniques remonte déjà au siècle passé. Il y a en effet plus de cent ans que CAHOURS tenta de faire réagir le diéthylzinc et le tétrachlorure de titane dans le dessein d'obtenir un composé ayant une liaison covalente titane-carbone. L'échec de cette première tentative et de celles qui lui succédèrent ont pour cause la réduction du titane(IV) en titane(III) et titane(II).

Par la suite, en 1953, HERMAN & NELSON [1] réussissent la synthèse du triisopropoxy-phényl-titane par action du phénylmagnésium sur le tétraisopropoxytitane; cependant, ils échouent dans la préparation de composés ayant deux liaisons titane-carbone ou davantage.

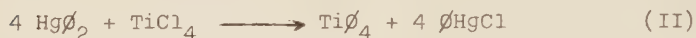
Jusqu'en 1959, on a admis que les tétraorganotitaniques se formaient au cours de la synthèse, mais qu'ils étaient immédiatement décomposés en produits de réduction. Cette année-là, CLAUS & BEERMAN [2] réalisent la synthèse du tétraméthyltitane, par addition d'une solution de méthyllithium ou d'iodure de méthylmagnésium à une suspension du complexe tétrachlorure de titane - diéthyl-éther dans l'éther à -80°C.



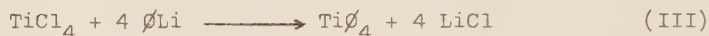
Par la suite BERTHOLD & GROH [3] préparent aussi le tétraméthyltitane selon ce même procédé et réussissent à l'obtenir sous forme de cristaux stables à -78°, grâce à l'emploi d'un mélange éther - heptane comme solvant.

Plus récemment, THIELE & MUELLER [4] perfectionnent cette méthode et mettent au point un appareillage adéquat qui permet de distiller directement le tétraméthyltitane à basse température.

Pendant la même période, de nombreux travaux de synthèse des tétraaryltitane sont effectués par un groupe de recherche de l'Université de Gorki. LATAYEVA & RAZUVAEV [5][6] réussissent la synthèse du tétraphényltitane par action du diphénylmercure sur le tétrachlorure de titane dans le tétrahydrofurane :



D'autre part, ces auteurs obtiennent le tétraphényltitane par addition du tétrachlorure de titane à une solution étherée de phényllithium à -80° :



Toutefois, ce composé est thermiquement instable et commence à se décomposer vers -20°C .

Enfin, en 1967, BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [7] réussissent la synthèse d'un composé tétraorganotitanique thermiquement stable. En effet, par action du complexe $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Py}$ en suspension dans l'éther sur une solution étherée de chlorure de benzylmagnésium, ces auteurs obtiennent le tétrabenzyltitane :



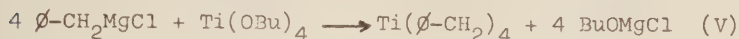
De plus, ces auteurs démontrent que ce composé tétraorganotitanique est stable en solution étherée à reflux du solvant pendant plusieurs heures.

Par la suite, ce groupe de chercheurs de l'Université de Neuchâtel poursuit ses travaux de synthèse des composés tétraorganotitaniques, ce qui permet d'aboutir à la synthèse du tétraphényltitane, du tétrabutyltitane²⁾,

2) obtenu seulement en solution étherée

du tétracyclohexyltitane.

En particulier par l'action du tétrabutoxytitane en solution étherée sur le chlorure de benzylmagnésium à -16° , TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8] obtiennent une solution étherée de tétrabenzyltitane :



Récemment, GIANNINI & ZUCCHINI [9] en reprenant les travaux de BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [10] réussissent à isoler le tétrabenzyltitane sous forme de cristaux rouges, F. $70-71^{\circ}$.

Enfin dernièrement, JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET [11] parviennent à synthétiser le tétrabenzyltitane en milieu apolaire; ils additionnent le tétrachlorure de titane en solution dans le pentane (ou l'hexane) à une suspension de dibenzylmagnésium dans une solution de pentane contenant un peu d'éther :



Cette réaction n'est valable qu'en présence de cette faible quantité d'éther, qui joue probablement le rôle de complexant pour le tétrachlorure de titane. La forme active serait donc un complexe octaédrique; en effet, dans une telle structure la liaison Ti-Cl est plus faible que dans le tétrachlorure de titane tétraédrique.

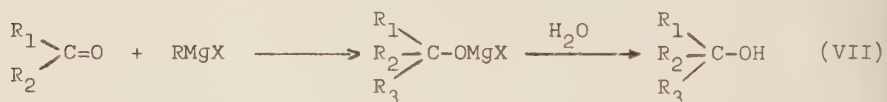
2.2. Réactivité des organomagnésiens,

en particulier des halogénures de benzylmagnésium

Depuis la retentissante découverte des composés organomagnésiens par V. GRIGNARD, en 1900, l'intérêt qu'ils suscitent n'a cessé de croître, de sorte que l'étude de leur réactivité vis-à-vis de divers substrats est très importante.

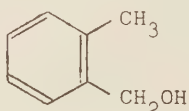
2.2.1. Réactivité avec la fonction carbonyle

GRIGNARD et ses collaborateurs [12] furent les premiers à étudier la réaction des composés organomagnésiens avec les carbonyles. Depuis lors, ces réactions sont employées pour la synthèse de nombreux alcools secondaires et tertiaires :



Etant donné l'étendue des recherches relatives à cette réactivité, nous nous limiterons le plus possible à l'étude des réactions, particulièrement intéressantes, du chlorure de benzylmagnésium avec divers composés carbonyles.

Le premier travail faisant état d'une réaction de transposition benzylrique consistant dans la condensation d'une molécule de composé carbonyle en position ortho par rapport au groupe méthylène du benzyle remonte à 1903; il est dû à TIFFENEAU & DELANGE [13]. Ces auteurs font réagir le formaldéhyde sur le chlorure de benzylmagnésium et ils obtiennent exclusivement de l'alcool o-toluylique (VIII).



VIII

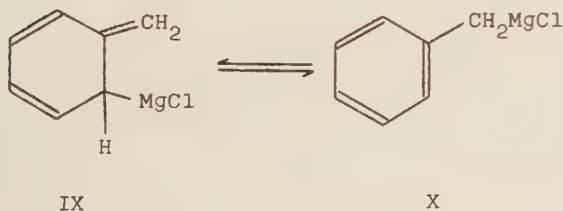
TIFFENEAU & DELANGE pensent alors que cette réaction est spécifique du formaldéhyde.

Quelques années après, TCHITCHIBABINE (1909) [14] étudie le comportement du chlorure de triphénylméthylmagnésium, dont la structure rappelle celle du chlorure de benzylmagnésium et il conclut que la réaction avec les aldéhydes évolue de deux façons différentes :

- a) formation d'un alcool secondaire qui est le produit normal;
- b) formation d'un "produit anormal" résultant de la condensation de l'aldéhyde sur le noyau benzénique.

Selon cet auteur, le benzaldéhyde conduit à une condensation en position para. TCHITCHIBABINE a étendu son étude à la réaction de cet aldéhyde avec le chlorure de benzylmagnésium.

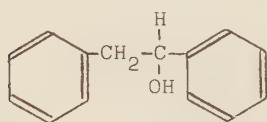
Les particularités réactionnelles de ce type de magnésiens ont dès lors intrigué de plus en plus les chercheurs. D'après J.SCHMIDLIN & A.GARCIA-BAÑUS (1912) [15], le chlorure de benzylmagnésium existerait sous deux formes tautomères IX et X en équilibre :



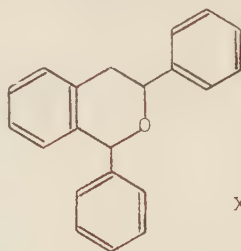
La forme X serait la plus réactive; cela expliquerait ainsi que lors de l'addition de l'aldéhyde sur le magnésien, l'aldéhyde consomme tout d'abord cette forme de l'organomagnésien. Quant à la forme IX, elle

se transformerait en forme X au fur et à mesure, ne donnant que peu ou pas de "réaction anormale". En revanche, si l'on ajoute le magnésien à la solution d'aldéhyde, les deux formes IX et X auront le temps de réagir avant que l'équilibre ne soit déplacé.

A.GARCIA-BAÑOS & COLL. (1921-1928) [16] approfondissent l'étude de la réaction du chlorure de benzylmagnésium avec le benzaldéhyde. Ils ont pu isoler d'une part le produit de la réaction normale, le diphényl-1,2 éthanol (XI), et d'autre part le diphényl-isochromane (XII) formé par déshydratation intramoléculaire du produit de la "réaction anormale".



XI



XII

Ce dernier n'est plus un o-toluy-carbinol comme c'est le cas pour le formaldéhyde, mais un diol, produit de la réaction de deux molécules d'aldéhyde sur une molécule de magnésien; l'une de ces réactions aurait lieu selon la voie normale, l'autre par un processus de condensation sur le cycle, en position ortho par rapport à la première.

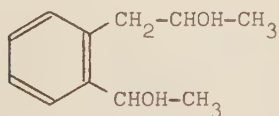
En 1930, BOTTOMLEY, LAPWORTH & WALTON [17] entreprennent l'étude de la réaction de l'acétaldéhyde et de l'acétone avec le chlorure de benzylmagnésium; ils montrent que ces réactifs ne conduisent pas à la "réaction anormale".

Plus tard, GILMAN & KIRBY [18] montrent que les "réactions anormales" avec condensation en ortho et para sont assez générales; de plus, ces auteurs attirent

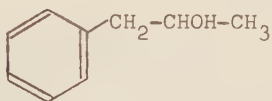
l'attention sur le fait que dans tous les systèmes donnant la "réaction anormale" - condensation sur l'atome de carbone en ortho par rapport au groupement $-\text{CH}_2\text{MgX}$ - on retrouve la structure $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{MgX}$; ils estiment donc raisonnable de considérer ces réactions comme étant dues à des transpositions de type allylique [19].

AUSTIN & JOHSON [20] étudient le comportement du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis des substrats les plus divers. Nous retiendrons de leur étude la confirmation du fait que le chlorure de benzylmagnésium donne des "réactions anormales" avec le formaldéhyde et le benzaldéhyde, alors que les cétones aliphatiques ou aromatiques ne donnent lieu à aucune réaction de ce type.

En 1942, WHITMORE & SLOAT [21] répètent plusieurs travaux antérieurs en appliquant des techniques de séparation plus modernes. Contrairement à BOTTOMLEY, LAPWORTH & WALTON [17], ils montrent que l'acétaldéhyde donne la "réaction anormale" pour former le produit XIII ; cependant cette "réaction anormale" n'est pas exclusive, comme dans le cas du formaldéhyde, et ces auteurs obtiennent également le phényl-1 propanol-2 (XIV).



XIII



XIV

En 1951, SIEGEL, COBURN & LEVERING [22] reprennent l'étude de BAÑUS [15][16] sur le comportement du benzaldéhyde. Leurs conclusions peuvent se résumer ainsi :

- 1) L'addition directe favorise la réaction normale.
- 2) L'addition inverse favorise la "réaction anormale".
- 3) Il n'y a pas de formation d'o-toluyol-carbinol.

En même temps, SIEGEL & COLL. [23] font une étude systématique de la réactivité du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis des aldéhydes aliphatiques saturés. Ces auteurs arrivent aux conclusions suivantes :

- 1) Le formaldéhyde, aussi bien sous forme de trioxyméthylène que sous forme monomère, ne donne que la réaction anormale simple.
- 2) Les autres aldéhydes aliphatiques - acétaldéhyde, propanal, butanal, i-butanal, éthyl-2 hexanal et heptanal - conduisent à deux types de produits; l'un est l'alcool secondaire, l'autre un diol provenant d'une "réaction anormale mixte" avec condensation en position ortho d'une deuxième molécule d'aldéhyde.
- 3) Le rendement en diol est maximum avec le propanal, il diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée; la présence d'une ramification entraîne aussi une baisse de ce rendement.

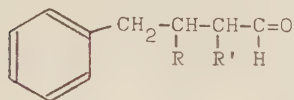
Une étude des réactions des chlorures de benzylmagnésium et de quelques homologues substitués en différentes positions sur le cycle ou en ω est entreprise par JACOT-GUILLARMOD en 1957 [24]. Ce dernier utilise comme corréactif le butanal, l'i-butanal, l'éthyl-2 hexanal, le benzaldéhyde et l'éthyl-2 hexène-2 al. Les résultats de ce travail peuvent être résumés ainsi :

- 1) Les homologues du chlorure de benzylmagnésium substitués sur le noyau benzénique ou en ω donnent avec le butanal l'alcool secondaire et le diol, produit de la "réaction anormale mixte".
- 2) L'éthyl-2 hexène-2 al ne donne pas l'anomalie des aldéhydes saturés.

En 1966, MIRAVALLES & JACOT-GUILLARMOD [25] entreprennent une étude systématique de la réactivité du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis des aldéhydes α,β - insaturés. Les principales conclusions que l'on

peut tirer de ce travail sont les suivantes :

- 1) Ces réactions conduisent, en général, à un faible pourcentage d'addition 1 - 4 pour donner des aldéhydes saturés (XV)



XV

- 2) Les "réactions anormales mixtes" sont en général peu importantes et n'ont pas lieu avec le tiglal-déhyde, le cinnamaldéhyde et le phényl-2 cinnamaldéhyde.

Tout récemment, BENKESER & JOHNSTON [26] appliquent des méthodes modernes d'analyse à l'étude de la réactivité du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis de l'acétaldéhyde, du chloral et du trifluoroacétaldéhyde. Les travaux de ces auteurs confirment les résultats de SIEGEL & COLL. [23].

D'autre part, les travaux de DANICHEVSKY & MIGDALOF (1969) [27] confirment les résultats obtenus par MIRAVALLS & JACOT-GUILLARMOD [25] concernant les réactions du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis des composés carbonylés α,β -insaturés.

De nombreux travaux assez récents, ayant pour but d'élucider la structure des réactifs de Grignard, ont donné des résultats intéressants sur la réactivité de ces derniers avec les composés carbonylés. Nous n'en retiendrons que les plus importants.

De 1961 à 1963, HAMELIN [28][29] étudie la réactivité des cétones vis-à-vis des composés organomagnésiens. Selon ses conclusions principales, ces réactions peuvent donner lieu à trois types de produits :

- a) un alcool tertiaire provenant de la réaction normale d'addition;
- b) un alcool secondaire provenant de la réduction de la cétone par l'organomagnésien. Notons que cette réaction ne peut avoir lieu avec le chlorure de benzylmagnésium, puisqu'elle nécessite la présence d'un atome d'hydrogène en position β sur le réactif de Grignard;
- c) un hydrocarbure et la cétone de départ provenant d'une réaction d'énolisation de cette cétone par le composé organomagnésien.

En 1962, ATEUNIS [30] fait une étude très poussée de la réaction du diméthylmagnésium avec la benzophénone, la conclusion la plus intéressante étant que seul l'un des deux groupes méthyle du diméthylmagnésium réagit avec la benzophénone.

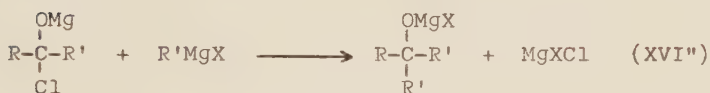
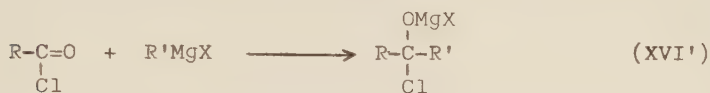
Cette conclusion est également celle de KIRMANN, VALLINO & FAUVARQUE [31] qui font réagir le diéthylmagnésium sur la diisopropylcétone.

En 1967, DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [32] étudient les réactions de la benzophénone avec les bromures de phényl-, éthyl- et n-butylmagnésium ou des réactifs R_2Mg complexés avec de l'éther ou de la pyridine. Ils démontrent que l'emploi des complexes de dialkylmagnésium, en lieu et placé du réactif de Grignard, peut modifier le cours de la réaction avec les cétones. Une espèce monomère telle que R_2Mg complexé par la pyridine favorise la réaction de réduction.

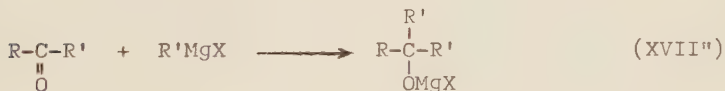
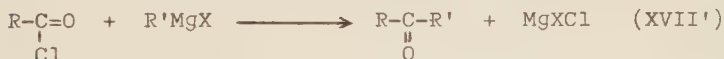
2.2.2. Réactivité avec les chlorures d'acides, les esters et les esters α -chlorés

2.2.2.1. Les chlorures d'acides

La réaction d'un chlorure d'acide du type RCOCl avec deux équivalents d'un réactif de Grignard conduisant à la formation d'un alcool tertiaire a été décrite pour la première fois par TISSIER & GRIGNARD [33] qui proposaient une réaction en deux stades :



Plusieurs années après cette suggestion de GRIGNARD, COURTOT [34] a proposé un mécanisme légèrement différent :



Ces mécanismes laissent penser que cette réaction peut être employée pour la préparation des cétones. Pour obtenir un tel résultat, "l'addition inverse", de basses températures et l'emploi d'un excès de chlorure d'acide sont indiqués. Cependant, même dans les conditions expérimentales les plus favorables, les meilleurs rendements sont voisins de 40-60%.

La liste des réactions entre les chlorures d'acides et les différents organo-magnésiens est extrêmement grande [35],

aussi nous nous limiterons à exposer les résultats obtenus avec le chlorure de benzylmagnésium et le chlorure d'acétyle.

Les premiers auteurs qui étudient cette réaction sont AUSTIN & JOHSON [20]. Par addition d'une solution de chlorure de benzylmagnésium à un excès de solution de chlorure d'acétyle dans l'éther, ces auteurs obtiennent, avec un rendement de 24%, la méthyl-2 acétophénone produite par une transposition benzylique identique à celle observée avec les aldéhydes.

En 1942, WHITMORE & SLOAT [21] entreprennent l'étude systématique de la réaction du chlorure d'acétyle avec le chlorure de benzylmagnésium. Leurs conclusions peuvent se résumer ainsi :

- 1) Le produit obtenu est la méthyl-2 acétophénone à l'exclusion de la méthyl-benzyl-cétone, quelles que soient les conditions expérimentales.
- 2) La température a un très faible effet sur le rendement en cétone obtenue (18% à 0° et 16,5% à 25°).
- 3) L'ordre d'addition a un effet décisif sur ce rendement (18% pour "l'addition inverse", 3% pour "l'addition directe").

Dans ces deux études, les produits lourds obtenus n'ont pas été étudiés, le but principal étant l'étude de l'influence des conditions expérimentales sur les rendements en cétones.

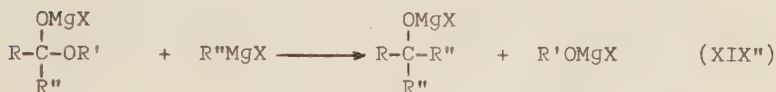
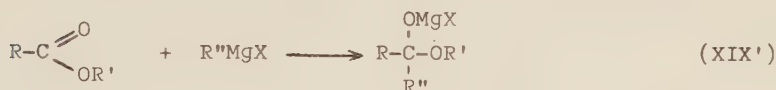
Ces mauvais rendements font que les organomagnésiens sont généralement remplacés par les organo-zinciques et les organo-cadmiens pour la préparation des cétones (cf § 2.3).

2.2.2.2. Les esters et les esters α -chlorés

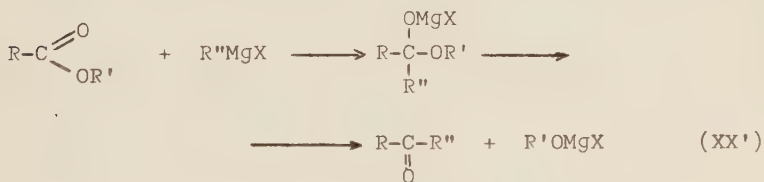
La réaction entre un ester carboxylique de type RCOOR' et un réactif de Grignard conduit normalement à un alcoolate tertiaire correspondant à l'alcool :



GRIGNARD la décrivait comme une réaction en deux stades :



Cette représentation est satisfaisante du point de vue stoechiométrique, mais elle ne l'est pas absolument du point de vue du mécanisme de réaction. On peut penser au mécanisme suivant qui satisfait à la fois à ces deux conditions :



Au vu des données actuelles, on ne peut trancher définitivement entre ces deux schémas de réaction. Tout comme pour les chlorures d'acides, nous allons nous limiter à l'énoncé des résultats obtenus avec les acétates d'alkyle et le chloroformiate d'éthyle.

TIFFENEAU & LEVY [36] obtiennent le dibenzyl-méthyl-carbinol par action du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétate d'éthyle; quelques années après TROTMAN [37] obtient un résultat identique.

En 1942, WHITMORE & SLOAT [21] reprennent cette étude et tirent les conclusions suivantes :

- 1) On n'observe aucune transposition du type benzylique.
- 2) Le produit principal est le dibenzyl-méthyl-carbinol obtenu avec un rendement de 90%.
- 3) On obtient environ 2,7% de méthyl-benzyl-cétone.

En ce qui concerne les travaux sur le chloroformiate d'éthyle et le chlorure de benzylmagnésium, les premiers travaux ont été réalisés en 1903 par HOUBEN [38] qui obtient principalement le phénylacétate d'éthyle (43%) et le tribenzyl-carbinol (10%).

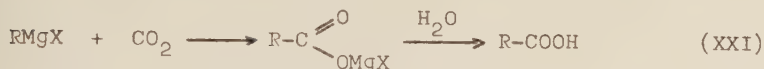
Il faut attendre 1927 pour que les travaux de GILMAN & COLL. [39] fassent apparaître aux côtés du phénylacétate d'éthyle et du tribenzyl-carbinol, le méthyl-2 phénylacétate d'éthyle qui prouve qu'une transposition benzylique, en position ortho, a eu lieu au cours de cette réaction.

En 1932, une étude plus approfondie d'AUSTIN & JOHNSON confirme les principaux résultats obtenus par GILMAN,

2.2.3. Réactivité avec l'anhydride carbonique

L'anhydride carbonique constitue un cas spécial extrêmement intéressant. Il se fixe très bien sur les organo-magnésiens et il a conduit GRIGNARD [40] à une

nouvelle et très pratique méthode de synthèses d'acides :



Dès 1901, cet auteur a préparé par cette méthode les acides acétique, propionique, isovalérianique et isocaproïque. Cette réaction a été appliquée par une foule de chimistes et l'on peut dire que c'est la plus générale pour l'obtention de tous les groupes d'acides. OSERKO [41] est arrivé au terme $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ dans la série aliphatique. IVANOFF [42], dans la même série, par une technique spéciale améliore les rendements.

GILMANN & HARRIS [43], en carbonatant le magnésien formé à partir du chlorure de cinnamyle, obtiennent principalement l'acide phényl-3 propène-2 oïque.

LESPIAU et ses élèves, VALLON et VIGUIER, ont préparé des acides acétyléniques [44][45].

Dans la série aromatique, c'est l'une des meilleures méthodes d'introduction de la fonction carboxyle [46]-[52].

Le procédé de carbonatation est fécond dans le groupe arylaliphatique : ZELINSKY [53] : acide phénylacétique, GRIGNARD [54] : acide phénylpropionique, SCHMIDT [55] : acide triphénylacétique.

Entre autres, le gaz carbonique réagit normalement sur le chlorure de benzylmagnésium [56].

Les réactions secondaires observées par GRIGNARD lui-même [57] sont la formation de cétones et d'alcools tertiaires selon le processus suivant :



Pour la majorité des organo-magnésiens aliphatiques, l'alcool tertiaire est le principal produit secondaire et l'on n'a quasiment pas pu isoler de cétone correspondante.

BODROUX [58] démontre que le contrôle de la température lors de la réaction est la meilleure méthode pour diminuer le pourcentage de réactions parasites. En effet, lorsque le gaz carbonique passe dans une solution étherée de bromure de p-chlorophénylmagnésium à reflux, le produit principal est la p,p'-dichlorobenzophénone (50%), l'acide p-chlorobenzoïque étant obtenu avec un rendement de 24% seulement. Lorsque le gaz carbonique passe à travers une solution refroidie à 0°, le rendement en acide passe à 60%, alors que celui de la cétone décroît jusqu'à 18%. Lorsque la réaction s'effectue par addition de neige carbonique, vers -40°, les rendements en acide et en cétone sont respectivement de 80% et 4%.

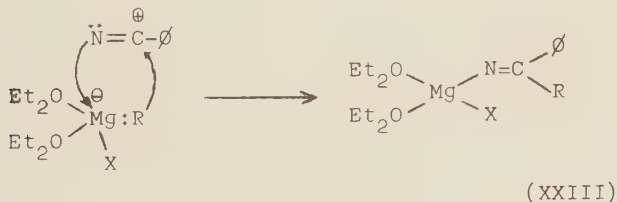
2.2.4. Réaction avec les nitriles

Les réactions des organomagnésiens avec les nitriles ont été étudiées la première fois par BLAISE [59], qui a trouvé qu'en solution étherée les iodures d'alkylmagnésium réagissent en donnant un composé de formule générale $\text{RR}'\text{C}=\text{NMgI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$, qui par hydrolyse acide conduit à la cétone correspondante $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$.

Par la suite MOUREU & MIGNONAC [60] démontrent que dans quelques cas, les cétimines peuvent être obtenues par une hydrolyse ménagée du milieu réactionnel (par exemple une hydrolyse aqueuse par NH_4Cl à -15°). Ils les isolent sous forme de chlorhydrates en traitant les solutions étherées séchées par un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

SWAIN [61] a étudié la cinétique de la réaction entre le benzonitrile et le bromure de n-butylmagnésium. Il a ainsi trouvé qu'elle était homogène et du deuxième ordre. Les principales conclusions de cet auteur concernant le mécanisme réactionnel sont les suivantes :

- 1) Le fait que la réaction est cinétiquement du deuxième ordre élimine la possibilité d'un mécanisme où l'organomagnésien réagirait sous forme de carbanion dans le stade déterminant de la réaction.
- 2) Une réaction directe du réactif de Grignard avec le nitrile n'est pas possible; car cela supposerait que les réactifs de Grignard aliphatiques réagissent plus vite que le bromure de phénylmagnésium, ce qui est contraire aux résultats de GILMAN [62][63].
- 3) Un mécanisme consistant en la formation rapide et réversible d'un complexe entre le réactif de Grignard et le benzonitrile, suivie d'un réarrangement intramoléculaire de ce complexe, avec migration du radical lié au métal sur le carbone du nitrile, satisfait les études cinétiques [61] et les études de réactivité relative :



Après ces considérations théoriques, nous allons essayer de dégager les principaux résultats obtenus lors de réactions entre le chlorure de benzylmagnésium et quelques nitriles.

En 1942, WHITMORE & SLOAT [21] étudient la réaction de l'acétonitrile avec le chlorure de benzylmagnésium; les deux conclusions importantes de cet essai sont les suivantes :

- 1) Aucune réaction de transposition n'est observée.
- 2) Ils obtiennent seulement 15,8% de méthyl-benzyl-cétone; mais par contre la quantité de toluène obtenue est de 70%. Ceci est dû à la possibilité d'énolisation de l'acétonitrile qui fait apparaître un hydrogène actif détruisant le réactif de Grignard.

De nombreux auteurs ont étudié la réaction entre le benzonitrile et le chlorure de benzylmagnésium [18][64][65][66]. Cette réaction conduit à la formation de phényl-benzyl-cétone avec un rendement voisin de 50%, ce qui laisse à penser que la réactivité du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis du benzonitrile est relativement faible par rapport à celle qu'il manifeste envers les composés carbonylés.

2.2.5. Réactivité avec la pyridine

Divers auteurs [67][75] ont étudié l'arylation ou l'alkylation d'amines aromatiques par les réactifs organomagnésiens. Les réactions paraissent consister dans la formation de complexes, avec un réarrangement subséquent conduisant à des produits substitués; il semble que la vitesse de réaction dépende surtout de la nature de l'organomagnésien et de l'amine tertiaire utilisés. En général, les dérivés dihydrogénés du type formé peuvent par exemple perdre de l'hydrogène à

l'hydrolyse; ils peuvent aussi donner des produits de réduction ou de polymérisation sans perte d'hydrogène. Dans peu de cas on a signalé l'isolement de ces dérivés dihydrogénés [69][74][75]. Un examen des travaux concernant la substitution de la pyridine est donné ci-dessous. Le traitement de la pyridine par les bromures d'éthyl- ou de phénylmagnésium à l'autoclave donne de l'éthyl-2 ou de la phényl-2 pyridine avec des rendements respectifs de 45% et 44% [67].

En secouant de la pyridine avec un léger excès (12%) de chlorure de benzylmagnésium en solution étherée contenant deux moles de dioxanne par mole de pyridine pendant 24 h à température ambiante, BERGMANN & ROSENTHAL [69] ont obtenu, avec un rendement de 7,5%, un dérivé auquel ils assignèrent la structure de la benzyl-2 pyridine. Cette identification fut mise en question par VEER & ST.GOLDSCHMIDT [70] qui, après avoir chauffé à reflux pendant 24 h une solution étherée de pyridine (2 mol) et de chlorure de benzylmagnésium, isolèrent avec un rendement de 8,5% un dérivé qu'ils supposent être la benzyl-4 pyridine.

Etant donné que la réaction de la quinoléine avec une solution étherée de chlorure de benzylmagnésium contenant du dioxanne donne une grande quantité de dérivé 2-substitué [69], BENKESER & HOLTON [71] ont pensé qu'il était probable que la pyridine donne au moins un mélange des isomères 2- et 4-benzylés et non pas exclusivement l'un ou l'autre, comme le prétendaient les auteurs précédents. Ce fait a été confirmé [72], bien que l'isomère 4- soit obtenu en quantité quatre fois supérieure. Ces auteurs [71] ont observé que l'adjonction de dioxanne au réactif de Grignard avant celle de pyridine n'affecte pas la proportion des isomères formés; toutefois, la présence de dioxanne

augmente grandement le rendement total des benzylpyridines (32% au lieu de 8%). Cette augmentation de rendement est dans la ligne des observations faites par GILMAN & GAINER [73] sur la formation de phényl-2 quinoléine à partir du bromure de phénylmagnésium (1 mol) et de quinoléine (1 mol); la présence de dioxanne (1,3 mol) fait passer le rendement de 7,5% à 44%.

Pour terminer, nous signalerons les résultats intéressants obtenus par DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [32] qui font réagir un grand excès de pyridine avec la solution étherée de chlorure de benzylmagnésium pendant un temps de réaction relativement court (30 min). Ces auteurs obtiennent un mélange de benzyl-2 et benzyl-4 pyridine avec un rendement de 40%, le rapport de ces deux constituants étant de 1 : 4.

Au cours de notre travail, nous avons répété cet essai et grâce à la résonance magnétique nucléaire nous avons pu confirmer les résultats obtenus par DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [32] (voir partie expérimentale).

2.2.6. Réactivité avec les époxydes

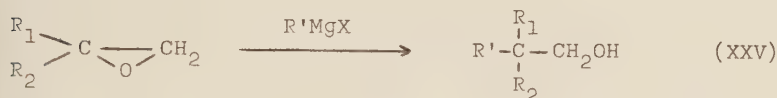
De nombreux travaux ont été effectués concernant la réactivité des organomagnésiens avec les époxydes [35b][76]. Afin de simplifier la question, nous allons résumer les faits déjà acquis quand un époxyde est opposé à un réactif de Grignard.

La littérature rapporte plusieurs évolutions conduisant à 3 types d'alcools :

Type I



Type II'



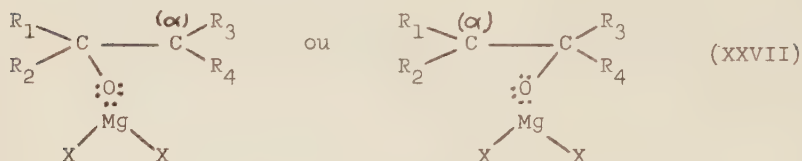
Type II''



L'alcool de type I est obtenu par une isomérisation de l'époxyde considéré en aldéhyde (ou cétone) correspondant [77]. De nombreux exemples d'isomérisation d'époxydes par les halogénures de magnésium [78]-[88] plaident en faveur de la théorie d'HENRY. Les principales conclusions que l'on peut tirer concernant l'isomérisation des époxydes par les halogénures de magnésium sont les suivantes :

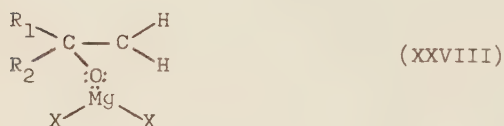
- 1) Les époxydes de bas poids moléculaires (oxyde d'éthylène, oxyde de propylène) ont une très faible tendance à s'isomériser [90].
- 2) Le réarrangement obtenu avec les époxydes supérieurs est dû à la composante MgX_2 du réactif de Grignard.

3) Le premier stade dans l'ouverture du cycle oxiranne par l'acide de Lewis, consiste en la rupture de la liaison carbone-oxygène :

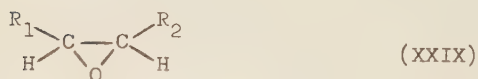


A ce stade de la réaction, le carbone α possède six électrons de valence. Par application de la théorie de l'électronégativité de KHARASCH [91], l'atome de carbone de l'époxyde relativement déficitaire en électrons va devenir l'atome C_α .

Lorsque deux des groupes R ($R_3=R_4=H$) sont des atomes d'hydrogène, il n'y a aucune difficulté pour prévoir la direction d'ouverture du cycle :



Dans le cas des époxydes α, β -disubstitués non symétriques (XIX), l'atome de carbone qui porte le substituant le plus électronégatif devient le carbone α .



Lorsque R_1 et R_2 ont des électronegativités très légèrement différentes, le rendement entre les deux produits obtenus est voisin de 50/50.

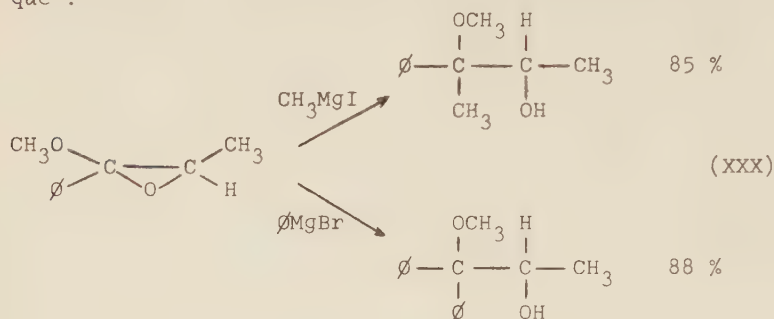
Si ces électronegativités sont très différentes (voir l'échelle de KHARASCH [91]), on peut obtenir quasi exclusivement l'un des produits.

La réaction d'addition du réactif de Grignard aux époxydes peut se faire dans deux sens différents pour conduire aux alcools des types II' et II".

Du point de vue purement électronique, il semble que l'atome de carbone le plus déficient en électrons dans le cycle soit le plus disposé à devenir le carbone α , à cause de son grand potentiel pour une attaque nucléophile et de sa grande tendance à repousser l'oxygène et son octet d'électrons. Cependant, les données expérimentales indiquent que dans le cas de l'oxyde d'isobutène, le sens d'ouverture du cycle et le point d'attache du groupe R' sont précisément les opposés de ceux que prévoit cette théorie. Ceci laisse supposer l'influence d'un effet stérique.

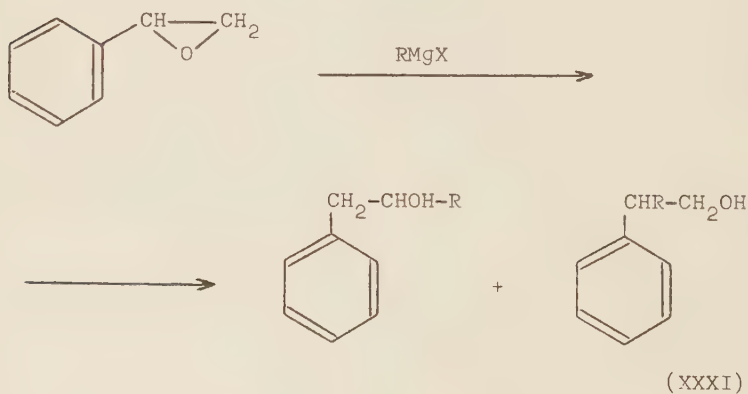
Les observations de STEVENS & PRATT [92] et de TEMNIKOVA & KROPACHEVA [93] sur la réaction du méthoxy-1 phényl-1 époxy-1,2 propane indiquent qu'un degré de polarité suffisant dans le cycle oxiranne

peut compenser un important degré d'inhibition stérique :



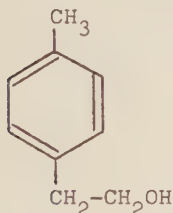
Ces derniers résultats laissent supposer que ceux obtenus avec les oxydes de propylène, de butène et d'isobutène doivent être entachés d'erreurs.

Les travaux récents de DENIAU, HENRY-BASCH & FREON [94] confirment les résultats obtenus par les auteurs précédents [92][93]. En faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium, le bromure d'éthylmagnésium et le bromure de n-butylmagnésium sur l'oxyde de styrène, ces auteurs obtiennent un mélange des alcools suivants :

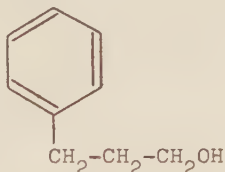


Les réactions entre les époxydes et le chlorure de benzylmagnésium ont été assez peu étudiées.

En 1932, GILMAN & KIRBY [18] prétendent obtenir le p-toluy1-2 éthanol (XXXII), à côté du phényl-3 propanol (XXXIII) en quantités équivalentes.



(XXXII)



(XXXIII)

En 1941, HUSTON & AGETT [95] reprennent cette étude et obtiennent uniquement le phényl-3 propanol (XXXIII) avec un rendement voisin de 75%.

Ne trouvant aucune référence sur les réactions du chlorure de benzylmagnésium et du dibenzylmagnésium avec l'époxypropane, nous avons réalisé cette étude au cours de cette thèse (cf. § 12.1) et les résultats obtenus sont plutôt en accord avec ceux de HUSTON & AGETT [95].

2.3. Réactivité des organoaluminiques, en particulier du tribenzylaluminium

Les premières tentatives de préparation d'organoaluminiques remontent à CAHOURS [96] et datent de 1860. Ces composés peuvent se préparer par action des bromures d'alkyle sur l'aluminium, sans solvant, en présence de AlCl_3 . On obtient ainsi un mélange des composés R_3Al , R_2AlBr , RAlBr_2 , AlBr_3 (en moyenne $\text{R-Al}_{2/3}\text{-Br}$).

Dans l'éther en présence de HgCl_2 comme catalyseur, les halogénures à brome mobile (allylique, benzylique et propargylique) réagissent avec l'aluminium. On obtient ainsi des aluminiques solvatés, auxquels les études physicochimiques font attribuer la structure R_3Al . Ce mode de préparation est dû à PREVOST & GAUDEMAR [97].

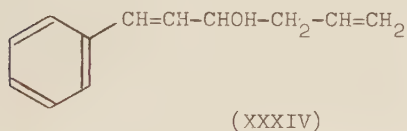
2.3.1. Réactivité avec la fonction carbonyle

Les composés non solvatés et même les solvatés saturés présentent actuellement peu d'intérêt; ils réagissent comme les réactifs de Grignard vis-à-vis des cétones et des aldéhydes, mais avec des rendements nettement inférieurs [98].

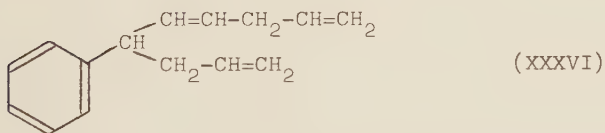
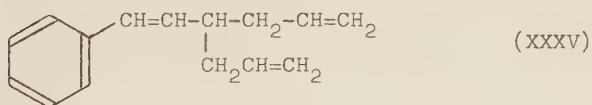
Par contre, les composés solvatés où R est un groupe α -insaturé montrent une réactivité comparable à celle des organomagnésiens et même, dans les séries allyliques et propargyliques, ils sont souvent préférés aux réactifs de Grignard. En effet, ils conduisent dans de bonnes conditions aux alcools cherchés [99].

De plus, avec les cétones très encombrées, ils sont moins réducteurs que les organomagnésiens; la cétone mise en jeu est récupérée sans trace d'alcool correspondant [99].

Avec les cétones α -éthyléniques, les aluminiques produisent des résultats tout à fait inattendus [99]. Opposé à l'aldéhyde cinnamique, le triallylaluminium ne conduit pas à l'alcool cherché, le styryl-allyl-carbinol (XXXIV)



mais à un mélange d'hydrocarbures $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ qui répondent sans doute aux structures XXXV et XXXVI :



Le tribenzylaluminium réagit difficilement avec les aldéhydes et les cétones [100a][100b].

2.3.2. Réactivité avec les chlorures d'acides, les esters et les esters α -chlorés

Les composés non solvatés réagissent comme les réactifs de Grignard avec des rendements inférieurs [98], alors que les composés solvatés de type allylique et propargylique conduisent aux alcools tertiaires cherchés avec de bons rendements (65%) [99].

2.3.3. Réactivité avec le gaz carbonique

A pression ordinaire il n'y a aucune réaction, alors que sous pression les aluminiques solvatés réagissent jusqu'au stade de l'alcool tertiaire [99].

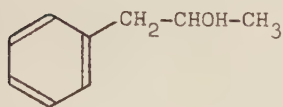
2.3.4. Réactivité avec les nitriles

Les composés non solvatés réagissent comme les réactifs de Grignard avec des rendements inférieurs [98], tandis que les composés allyliques solvatés semblent polymériser les nitriles [99].

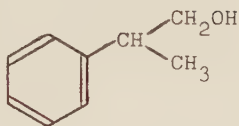
2.3.5. Réactivité avec les époxydes

L'oxyde de styrène réagit avec le triméthylaluminium solvaté dans l'éther ou le T.H.F pour donner le méthyl-benzyl-carbinol (XXXVII). La même réaction dans l'hexane conduit à un mélange de méthyl-benzyl-carbinol (XXXVII)

et de phényl-2 propanol (XXXVIII) [101].



(XXXVII)



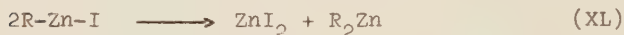
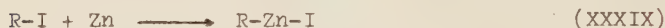
(XXXVIII)

D'une manière générale, on peut conclure en relevant le fait que la littérature ne donne pratiquement pas d'information sur une éventuelle réactivité particulière du tribenzylaluminium, sinon qu'il donne, comme le réactif de Grignard, des transpositions benzyliques avec le formaldéhyde et le chlorure d'acétyle [100b].

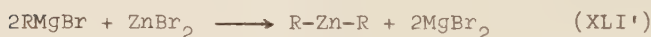
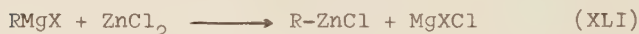
2.4. Réactivité des organozinciques et des organocadmiens, en particulier des dérivés benzyliques

2.4.1. Les organozinciques

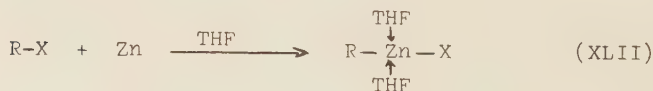
Les organozinciques ont été découverts en 1849 par FRANKLAND [102a][102b] qui fit agir les iodures d'alkyle sur le zinc :



Il est également possible d'obtenir les organozinciques par addition de chlorure de zinc anhydre à une solution étherée de réactif de Grignard. Cette méthode a été employée avec succès par JONES [103].



GAUDEMAR & PREVOST [99][104] ont réussi à préparer les organozinciques, solvatés dans le tétrahydrofuranne, suivant le schéma :



A la lumière d'études physicochimiques, ces auteurs sont en mesure de penser que les composés obtenus par cette méthode sont vraisemblablement des dialkylzinc solvatés.

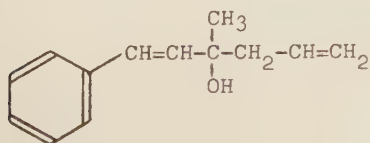
Les organozinciques, après avoir été pendant longtemps les seuls organométalliques d'accès relativement aisé, ont été délaissés au profit de la méthode de Grignard. BLAISE [105] leur a redonné un certain intérêt dans la préparation des cétones; mais là encore, ils furent supplantés par les organocadmiens d'accès facile et plus réguliers dans leurs réactions.

Tout d'abord, il convient de signaler que dans les dialkylzinc où R est saturé, on retrouve le comportement classique des organozinciques décrits par BLAISE [105]: réactions très lentes, où il n'est même pas sûr que les deux radicaux R soient utilisés. La même remarque est valable pour le dibenzylzinc, bien qu'il se montre un peu plus réactif [100b].

Nous allons examiner de plus près la réactivité des dialkylzinc solvatés, puisqu'ils sont les seuls à présenter un nouvel intérêt.

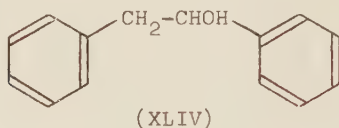
2.4.1.1. Réactivité avec les composés carbonylés

Les dialkylzinc où R est allylique ou propargylique conduisent, avec les aldéhydes et les cétones, aux alcools attendus avec de bons rendements (60-80%) [104]. Ils ne donnent pas lieu à la réaction de réduction avec les cétones très encombrées stériquement. Avec la benzal-acétone il se produit uniquement la réaction d'addition normale qui conduit à l'alcool suivant :



(XLIII)

Le dibenzylzinc, bien que plus réactif que le diéthylzinc, est très peu réactif vis-à-vis du benzaldéhyde : le diphényl-1,2 éthanol est obtenu avec un rendement de 14%.



Ce même dibenzylzinc est très faiblement réactif vis-à-vis du formaldéhyde [100b] et présente un faible pourcentage de produit anormal. Le chlorure de benzylzinc est également très peu réactif vis-à-vis des composés carbonylés [100b].

.4.1.2. Réactivités avec les chlorures d'acides et les esters

Par action du dibenzylzinc sur le chlorure d'acétyle GILMAN & COLL.[100b] obtiennent un mélange de méthylbenzyl-cétone et d'o-méthylacétophénone avec un très faible rendement.

JACOT-GUILLARMOD [106] démontre que la réaction du phosgène avec le chlorure de benzylzinc évolue de façon anormale. Cependant, il observe également la manifestation de la réaction normale, les proportions relatives en produit anormal et normal étant de 60/40.

Alors que les organozinciques saturés sont à peu près inertes vis-à-vis des esters [104], le diallylzinc conduit au méthyl-diallyl-carbinol.

2.4.1.3. Réactivité avec le gaz carbonique

A pression ordinaire, le diallylzinc est inerte vis-à-vis du gaz carbonique, même à la température d'ébullition du solvant. Sous pression par contre, on obtient facilement l'acide vinylacétique accompagné d'une trace d'alcool tertiaire correspondant.

2.4.1.4. Réactivité avec les nitriles

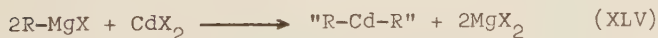
La condensation du diallylzinc avec l'acétonitrile conduit à la méthyl-allyl-cétone avec un rendement de 47%. Avec le benzonitrile, la réaction a bien lieu mais la cétone formée polymérise lorsqu'on cherche à l'isoler [104].

2.4.1.5. Réactivité avec les époxydes

Il ne se produit aucune réaction entre le diallylzinc et l'époxyéthane à température ambiante [104]. Il en est de même avec le diméthyl-, le diéthyl-, le dibutylzinc vis-à-vis de l'oxyde de styrène [94].

2.4.2. Les organocadmiens

Ces composés sont généralement obtenus par action de l'organomagnésien correspondant sur le chlorure de cadmium selon :



On sait, depuis les travaux de GILMAN [107], que les organocadmiens sont beaucoup moins réactifs que les magnésiens et même légèrement moins que les organozinciques. On peut résumer leur comportement de la

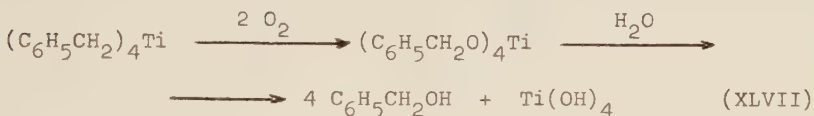
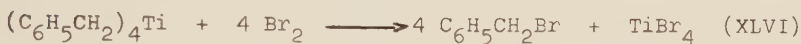
façon suivante :

- 1) Passivité à peu près complète vis-à-vis des composés carbonylés, avec lesquels ils ne donnent donc pratiquement pas de réaction d'addition (au moins lorsque ces groupements ne sont pas activés par leur environnement dans la molécule). Cette passivité se retrouve vis-à-vis des esters et des nitriles.
- 2) Par contre les organocadmiens réagissent déjà, plus ou moins bien, avec les anhydrides d'acides et très facilement avec les chlorures d'acides. La réaction des organocadmiens sur les chlorures d'acides, pour l'obtention des cétones, constitue la principale application de ces composés [107][108].

Le dibenzylcadmium suit le comportement général des composés organocadmiens, mais comme tous les composés organométalliques de type benzylique, il donne lieu à certaines transpositions de ce type [100b].

2.5. Réactivité du tétrabenzyltitane

JACOT-GUILLARMOD & COLL. [7], qui réussirent les premiers la synthèse du tétrabenzyltitane, posèrent également quelques jalons dans l'étude de sa réactivité. Ces auteurs montrent que le brome et l'oxygène respectivement réagissent avec le tétrabenzyltitane, comme le chlorure de benzylmagnésium, selon :



Plus récemment, GIANNINI & ZUCCHINI [9], après avoir obtenu le tétrabenzyltitane pur, mentionnent qu'il réagit rapidement, en solution dans le benzène, avec les alcools et les acides pour donner quantitativement du toluène. Ces mêmes auteurs obtiennent, par addition stoechiométrique de deux équivalents d'éthanol au tétrabenzyltitane, un composé stable auquel ils attribuent la formule $[(\text{EtO})_2\text{Ti}(\text{CH}_2)_2]_2$. (XLVIII) Par action d'un équivalent de gaz chlorhydrique sur le tétrabenzyltitane en solution dans le toluène, GIANNINI & ZUCCHINI obtiennent des cristaux répondant à la formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$. (XLIX)

Le tétrabenzyltitane et les composés XLVIII et XLIX ont la propriété commune de polymériser lentement l'éthylène.

Nous terminerons cette étude bibliographique de la réactivité du tétrabenzyltitane en signalant le travail de diplôme effectué à l'institut de chimie de

Neuchâtel par SCHWENDIMANN.

La réaction du tétrabenzyltitane avec le butanal conduit à la formation de deux alcools; l'un est le phényl-1 pentanol-2 (L), l'autre le diol (LI) provenant d'une réaction anormale avec condensation en position ortho d'une deuxième molécule de butanal. Ce résultat est qualitativement semblable à ceux qu'ont obtenus SIEGEL & COLL. [23] et JACOT-GUILLARMOD [24] lors de leurs études de la réactivité du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis des aldéhydes aliphatiques.

3. SYNTHESE DU TETRABENZYLITANE

Les méthodes de préparation du tétrabenzyltitane mises au point par JACOT-GUILLARMOD & COLL. [7][8][11] sont très satisfaisantes du point de vue de la pureté du produit obtenu. En étendant notre étude à ces synthèses, nous désirions obtenir des résultats analogues avec des quantités de réactifs plus importantes, afin de pouvoir réaliser une étude systématique de sa réactivité avec différents composés organiques. Après avoir vaincu quelques difficultés expérimentales, nous sommes parvenus à des résultats assez satisfaisants, eu égard au but recherché.

- 3.1. En ce qui concerne la méthode reposant sur l'action du complexe pyridinique sur le réactif de Grignard [7], les essais effectués ont été peu nombreux; en effet ce procédé n'offre pas un rendement excellent lorsqu'on accroît les quantités de réactifs au-delà d'une certaine valeur (100 mmol de $\phi\text{-CH}_2\text{HgCl}$). Le tableau 1 groupe les résultats obtenus par cette méthode. Le rendement en tétrabenzyltitane en solution étherée avoisine 40% (essai 1a).

Tableau 1

Action de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ sur le chlorure de benzylmagnésium dans l'éther à -16° .

Analyse d'un aliquot après hydrolyse.

Résultats exprimés en mmol ou ions-mg.

Essai	1a	1b
-------	----	----

Conditions
expérimentales

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl}$	(mmol)	110	90
en sol. ml éther		100	100
$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$	(mmol)	25	20
en disp. ml éther		100	100
durée addition	(min)	60	60
durée agitation	(min)	60	60
durée carbonatation	(min)	45	45
solution totale	(g)	276,55	(V=300ml)
poids de l'aliquot	(g)	23,8	(V= 50ml)

Résultats des
analyses

	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti^{3+}	0,1	1,15	0,1	0,5
Ti^{4+}	0,75	8,7	1,45	7,25
toluène	3,2	37,2	6,07	30,35
Mg^{2+}	0	0	0	0
Cl^-	0	0	0	0

3.2. La méthode de synthèse du tétrabenzyltitane à partir du tétrabutoxytitane et du réactif de Grignard [8], transposée à une échelle plus importante, s'est révélée satisfaisante; le rendement de ces opérations varie entre 30 et 45%. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 2.

Tableau 2

Action du tétrabutoxytitane sur le chlorure de benzylmagnésium dans l'éther à -16° .

Analyse d'un aliquot après hydrolyse.

Résultats exprimés en mmol ou ions-mg.

Essai		2a		2b	
<u>Conditions expérimentales</u>					
C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl	(mmol)	450		450	
en sol.ml éther		300		300	
Ti(Obu) ₄	(mmol)	100		100	
en sol.ml éther		100		100	
durée addition	(min)	30		30	
durée carbonatation	(min)	240		240	
durée totale	(min)	360		360	
solution totale	(g)	474,1		175	
poids de l'aliquot	(g)	49,3		10,0	
<u>Résultats des analyses</u>					
		Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti ³⁺		0	0	0	0
Ti ⁴⁺		2,94	25,5	2,0	33,0
toluène		12,07	103,2	7,96	130,0
dibenzyle		0,4	3,7	0,2	3,3

Tableau 2 (suite)

Essai		2c		2d
<u>Conditions</u> <u>expérimentales</u>				
$C_6H_5CH_2MgCl$	(mmol)	450		450
en sol.ml éther		300		300
$Ti(OBu)_4$	(mmol)	100		100
en sol.ml éther		100		100
durée addition	(min)	30		30
durée carbonatation	(min)	240		240
durée totale	(min)	360		360
solution totale	(g)	329,5		295,8
poids de l'aliquot	(g)	36,3		33,2
 <u>Résultats des</u> <u>analyses</u>				
	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti^{3+}	0	0	0	0
Ti^{4+}	3,29	26,6	4,55	36,0
toluène	13,3	107,4	18,0	142,5
dibenzyle	0,78	6,3	1,0	7,9

Tableau 2 (suite)

Essai		2e	2f
<u>Conditions expérimentales</u>			
$C_6H_5CH_2MgCl$	(mmol)	91	300
en sol. ml éther		100	200
$Ti(OBu)_4$	(mmol)	22	72
en sol. ml éther		50	80
durée addition	(min)	30	30
durée carbonatation	(min)	240	240
durée totale	(min)	360	360
solution totale	(g) (V= 50 ml)		393,95
poids de l'aliquot	(g) (V=150 ml)		27,93

<u>Résultats des analyses</u>	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti ³⁺	0,25	0,5	0,2	2,7
Ti ⁴⁺	5,1	10,2	2,43	31,4
toluène	19,25	38,5	9,9	128,2
dibenzyle	0,45	0,9	0,5	6,2

Tableau 2 (suite)

Essai		2g	2h
<u>Conditions expérimentales</u>			
$C_6H_5CH_2MgCl$	(mmol)	250	450
en sol. ml éther		175	300
$Ti(OBu)_4$	(mmol)	58	100
en sol. ml éther		50	100
durée addition	(min)	30	30
durée carbonatation	(min)	240	240
durée totale	(min)	360	360
solution totale	(g)	400,4	298,9
poids de l'aliquot	(g)	56,8	36,3

<u>Résultats des analyses</u>	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti^{3+}	0,15	0,9	0	0
Ti^{4+}	3,6	21,4	3,3	23,95
toluène	13,2	79,2	13,8	100,0
dibenzyle	1,1	6,6	0,8	5,8

Tableau 2 (suite et fin)

Essai		2j		2k	
<u>Conditions</u> <u>Expérimentales</u>					
$C_6H_5CH_2MgCl$	(mmol)	450		405	
en sol. ml éther		300		300	
$Ti(OBu)_4$	(mmol)	100		100	
en sol. ml éther		100		100	
durée addition	(min)	30		30	
durée carbonatation	(min)	240		240	
durée totale	(min)	360		260	
solution totale	(g)	231,9		192,8	
poids de l'aliquot	(g)	19,6		32,0	
<u>Résultats des</u> <u>analyses</u>					
		Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti^{3+}		0	0	0	0
Ti^{4+}		2,05	22,15	4,3	32,4
toluène		8,0	86,4	16,7	125,8
dibenzyle		1,0	10,8	0,5	3,8

3.3. La dernière méthode, par ordre chronologique, consiste à faire réagir du dibenzylmagnésium avec le tétrachlorure de titane en milieu apolaire [11]. Elle est certainement la plus satisfaisante par la pureté du produit obtenu et elle égale la précédente par son rendement (35-45%). Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 3.

Tableau 3

Action de TiCl_4 sur $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ à -20°
dans le pentane (ou l'hexane).

Analyse d'un aliquot après hydrolyse.

Résultats exprimés en mmol ou ions-mg.

Essai		3a		3b
<u>Conditions expérimentales</u>				
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$	(mmol)	68		69
pentane (ou hexane)	(ml)	200		200
TiCl_4	(mmol)	30		30
pentane (ou hexane)	(ml)	150		150
durée addition	(min)	90		90
durée agitation	(min)	210		210
solution totale	(g)	372,7		332,0
poids de l'aliquot	(g)	28,8		33,4
<u>Résultats des analyses</u>				
	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti^{3+}	0	0	0	0
Ti^{4+}	0,85	10,15	1,25	11,2
Toluène	3,26	38,9	5,2	44,6
Mg^{2+}	0	0	0	0
Cl^-	0,01	0,15	0,01	0,12

Tableau 3 (suite)

Essai	3c	3d
-------	----	----

Conditions
expérimentales

(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Mg	(mmol)	82	96
pentane (ou hexane)	(ml)	200	200
TiCl ₄	(mmol)	35	40
pentane (ou hexane)	(ml)	150	150
durée addition	(min)	90	90
durée agitation	(min)	210	210
solution totale	(g)	245,5	368,1
poids de l'aliquot	(g)	23,7	33,2

Résultats des
analyses

	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot	Sol.rest. calc.
Ti ³⁺	0	0	0	0
Ti ⁴⁺	1,15	10,75	1,09	10,5
toluène	4,35	40,6	4,06	40,93
Mg ²⁺	0	0	0	0
Cl ⁻	0	0	0	0

Tableau 3 (suite et fin)

Essai		3e	3f
<u>Conditions expérimentales</u>			
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Mg	(mmol)	60	92
pentane (ou hexane)	(ml)	200	200
TiCl ₄	(mmol)	30	40
pentane (ou hexane)	(ml)	150	150
durée addition	(min)	90	90
durée agitation	(min)	210	210
solution totale	(g)	354,4	333,85
poids de l'aliquot	(g)	32,1	30,2
<u>Résultats des analyses</u>			
	Aliquot	Sol.rest. calc.	Aliquot Sol.rest. calc.
Ti ³⁺	0	0	0 0
Ti ⁴⁺	1,05	11,6	1,78 19,7
toluène	3,9	43,06	7,0 78,35
Mg ²⁺	0	0	0 0
Cl ⁻	0	0	0 0

4. REACTIVITE AVEC L'ACETONE

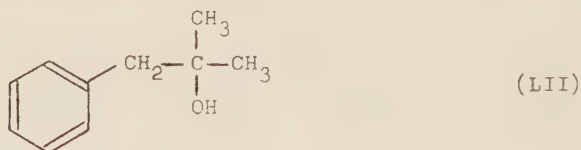
4.1. Introduction

Les réactions entre les cétones et les composés organomagnésiens étant particulièrement bien connues, nous avons pensé que le choix de l'acétone comme premier réactif antagoniste du tétrabenzyltitane étant souhaitable pour obtenir une première vision de la réactivité de notre composé. Le double but de cette opération est de déterminer s'il y a une réaction entre les deux composés mis en présence et dans cette éventualité le rendement de l'opération et la nature des produits obtenus.

4.2. Résultats

4.2.1. Sur la base des expériences réalisées avec les réactifs de Grignard, nous avons procédé à un premier essai, en fixant les conditions expérimentales : addition indirecte et chauffage à reflux pendant 2,5 h.

Nous avons observé la formation de phényl-1 méthyl-2 propanol-2 (LII) et la présence de toluène et d'alcool benzylique.



Les quantités des différents produits présents dans le milieu réactionnel figurent dans le tableau 4.

Tableau 4

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2b)
sur l'acétone.

(voir Analyses et bilan dans partie expérimentale)

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 4

Produits de réaction	%
toluène	50
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	36
alcool benzylique	8,3

L'oxydation permanganique des résidus de distillation laisse apparaître des traces d'acide phtalique, indice d'une réaction anormale. Comme la littérature ne donne pas d'exemple de réaction anormale avec les cétones, nous avons repris la réaction du chlorure de benzylmagnésium avec l'acétone et par oxydation des résidus de distillation nous avons également obtenu une faible quantité d'acide phtalique. Les deux réactions sont identiques, à ce point de vue, et doivent conduire à la formation d'un produit lourd, en quantité minime, dans lequel le noyau aromatique est ortho-disubstitué.

4.2.2. La quantité importante de toluène retrouvé, après hydrolyse du milieu réactionnel, nous laisse penser que dans les conditions expérimentales adoptées, la réaction entre le tétrabenzyltitane et l'acétone n'est pas totale. En tenant compte de ce résultat, nous avons réalisé un deuxième essai ayant pour but d'étudier l'influence du temps de réaction, sur les pourcentages des différents produits obtenus. Les résultats enregistrés sont réunis dans le tableau 5.

Tableau 5

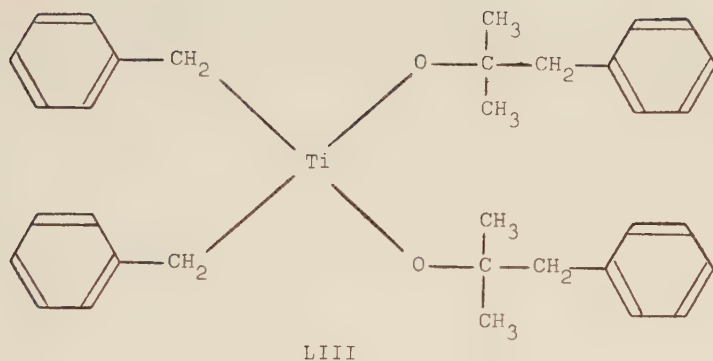
Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2)
sur l'acétone.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\phi\text{-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 5

temps de réaction	toluène %	phényl-1 méthyl-2 propanol-2
0	100	0
0 h 55 min	51,5	41,5
1 h 55 min	50	49
3 h 25 min	47,9	54
5 h 0 min	47	55
6 h 0 min	42	58,5
8 h 40 min	40	67
24 h	31,6	67,8

Ces résultats nous incitent à tirer quelques conclusions. Tout d'abord il faut relever que l'on atteint assez vite (1-2 h) la valeur correspondant à 50 % de réaction alors que par la suite la réaction devient très lente. La valeur de 50 % correspond à la consommation de deux groupes benzyle; on peut alors penser que le produit intermédiaire de réaction serait un dibenzyl, dialcoolate de titane (LIII) qui serait stable et peu réactif vis-à-vis de l'acétone.



2.3. Pour obtenir une preuve expérimentale de cette hypothèse nous avons, dans un premier temps, ajouté deux équivalents de méthanol par atome de Ti^{IV} à une solution de tétrabenzyltitane; ensuite nous avons fait réagir ce dibenzyl, diméthoxytitane (LIV) avec l'acétone pendant 2,5 h à ébullition.

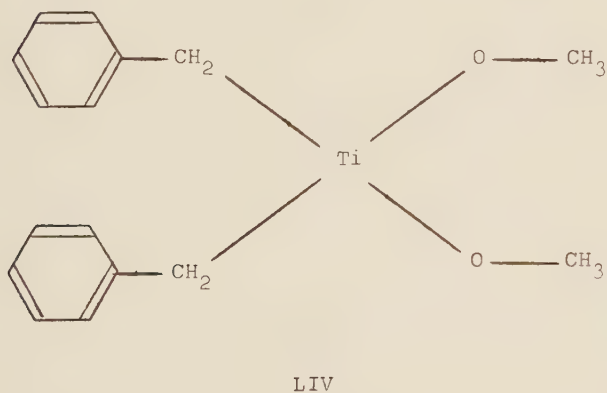


Tableau 6

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2(\text{OCH}_3)_2$ sur l'acétone.

Essai 6

Produit de réaction	%
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	4

Sur la base de ce résultat, nous constatons que le dibenzyl, diméthoxytitane (LIV) est très peu réactif vis-à-vis de l'acétone; par analogie nous pouvons penser qu'il en est de même avec le composé LIII.

4.2.4. Le manque de réactivité des composés LIII et LIV pourrait s'expliquer notamment par une structure dimère de ces derniers. En effet, GIANNINI & ZUCCHINI [9] ont préparé le dibenzyl, diéthoxytitane (XLVIII) et, par la mesure cryoscopique du poids moléculaire, ces auteurs ont pu attribuer une structure dimère à ce composé; donc il en est certainement de même pour les composés LIII et LIV.

Ceci nous a laissé penser que la présence d'un solvant fortement basique, tel que la pyridine, serait susceptible d'empêcher la dimérisation du composé LIII, ce qui conduirait à une réactivité plus importante.

Les résultats obtenus lors de la réaction du tétrabenzyltitane, auquel nous avons ajouté de la pyridine, avec l'acétone, sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2e)
sur l'acétone en présence de pyridine.

Temps de réaction 24 h.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 7

Produits de réaction	%
toluène	31,7
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	44,3
dibenzyle	21

Il apparaît que la pyridine a tendance à ralentir la réaction entre l'acétone et le tétrabenzyltitane, puisque nous obtenons seulement 44,3 % d'alcool LII contre 67,8 % en l'absence de pyridine; cet effet a également été observé avec les composés organo-magnésiens [109].

4.2.5. Pour compléter notre étude de la réactivité du tétrabenzyltitane avec l'acétone, nous avons fait une étude de celle-ci dans des solvants apolaires en présence et en absence de pyridine.

Un essai préliminaire a été réalisé dans le toluène, à ébullition du solvant, pendant 2,5 h. Nous avons obtenu 42 % d'alcool LII, ce qui prouve que l'augmentation du point d'ébullition du solvant n'augmente pas la réactivité du tétrabenzyltitane vis-à-vis de l'acétone.

Dans un dernier essai, nous avons ajouté de la pyridine à une solution de tétrabenzyltitane dans l'hexane et nous avons fait réagir cette solution avec l'acétone pendant 3 h à ébullition du solvant. Les résultats obtenus dans cet essai sont groupés dans le tableau 8.

Tableau 8

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 3a)
sur l'acétone.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Temps de réaction 3 h.

Essai 8

Produits de réaction	%
toluène	46,1 %
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	48,9 %

4.3. Conclusions

D'après la série d'expériences précédentes, nous pouvons conclure que l'influence du solvant n'a pas une importance primordiale sur le cours de la réaction étudiée.

De plus, l'adjonction de pyridine n'a pas un effet très important sur cette réaction; elle semble la ralentir très légèrement.

Il est raisonnable de penser que deux des groupes benzyle réagissent avec l'acétone pour donner le composé LIII qui est quasiment non réactif vis-à-vis des composés carbonylés.

5. REACTIVITE AVEC LA BENZOPHENONE

5.1. Introduction

Le choix de la benzophénone comme second réactif antagoniste du tétrabenzyltitane s'explique par le fait que cette cétone ne peut donner lieu à une réaction d'énolisation conduisant en définitive à la formation de toluène.

5.2. Résultats

Les résultats que nous avons obtenus, en opposant le tétrabenzyltitane à la benzophénone sont groupés dans le tableau 9.

Tableau 9

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2f) avec la benzophénone.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 9

Produits de réaction	%
toluène	38,5
triphényl-1,1,2 éthanol	57

5.3. Discussion des résultats

Ce résultat lève donc l'hypothèse selon laquelle la présence de toluène pourrait être due à une réaction d'énolisation de la cétone participant à la réaction.

6. REACTIVITE AVEC LE BUTANAL

6.1. Introduction

Après les essais effectués avec l'acétone et la benzophénone, il nous a paru judicieux d'opposer au tétrabenzyltitane un composé carbonylé plus réactif. Notre choix s'est tout d'abord porté sur le butanal, car les travaux effectués par SIEGEL & COLL. [22] et par JACOT-GUILLARMOD [24] avec le chlorure de benzylmagnésium étaient pour nous des éléments de comparaison fort intéressants.

6.2. Résultats

6.2.1. Le premier essai consistait à faire réagir le tétra-benzyltitane en solution étheréc avec le butanal. Tout comme avec le chlorure de benzylmagnésium, nous avons observé la formation de phényl-1 pentanol-2 (L) et de diol LI .

Les proportions relatives des différents produits présents dans le milieu réactionnel figurent dans le tableau 10.

Tableau 10

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2a) sur le butanal.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 10

Produits de réaction	%
toluène	52,4
phényl-1 pentanol-2	12,7
phényl-1 pentanone-2	traces 0,5 %
diol	31,8

Il est à noter qu'à côté de ces produits de réaction nous avons obtenu des produits provenant de condensations du butanal, à savoir : butyrate de butyle, éthyl-2 hénène-2 al, butyroxy-1 éthyl-2 hydroxy-3 hexane.

6.2.2. Lors d'un deuxième essai, nous avons étudié la réaction du tétrabenzyltitane en solution dans le pentane, en présence de pyridine, avec le butanal. Il ressort de cette étude que la pyridine ralentit considérablement la réaction entre le tétrabenzyltitane et le butanal.

Tableau 11

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 3b) sur le butanal en présence de pyridine.
Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\phi\text{-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 11

Produits de réaction	%
toluène	83,4
phényl-1 pentanol-2	7,6
diol LI	*

* Le diol n'a pas été isolé, il a été caractérisé sous forme d'acide phtalique.

6.3. Discussion des résultats

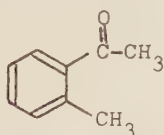
Tout comme l'acétone et la benzophénone, le butanal réagit avec le tétrabenzyltitane pour former les mêmes produits que ceux obtenus avec le réactif de Grignard correspondant. La réaction anormale de condensation d'une deuxième molécule de butanal en position ortho par rapport à la première, est observée conformément au chlorure de benzylmagnésium. De plus ces résultats semblent confirmer que deux des groupes benzyle seulement sont consommés dans la réaction. Il est à remarquer que dans notre cas, en procédant par "l'addition indirecte", nous obtenons 70 % de produit anormal, alors que SIEGEL [22] qui procède par addition directe du butanal sur le chlorure de benzylmagnésium obtient 45 % de produit anormal.

7. REACTIVITE AVEC LE CHLORURE D'ACETYLE

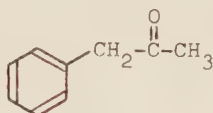
7.1. Introduction

Le chlorure d'acétylène s'avère être un réactif très intéressant pour notre étude, puisqu'avec le chlorure de benzylmagnésium il présente le phénomène de transposition benzylique en position ortho.

En effet, par addition d'une solution de chlorure de benzylmagnésium à un excès de chlorure d'acétylène, WHITMORE & SLOAT [21] obtiennent 16,5 % d'o-méthyl-acétophénone (LV) et des traces de méthyl-benzyl-céto-
né (LVI).



LV



LVI

Ces auteurs n'étudient pas les rendements en alcool tertiaire provenant de la réaction d'une deuxième molécule de réactif de Grignard sur ces cétones.

Par contre, les composés organo-zinciques et surtout les organocadmiums donnent préférentiellement les cétones. GILMAN & NELSON [107] préparent ainsi la méthyl-benzyl-céto-
né (LVI) par action du dibenzylcadmium sur le chlorure d'acétylène.

Dans ce contexte, l'étude de la réaction du tétra-benzyltitane sur le chlorure d'acétylène revêt une grande importance, car elle va nous permettre de voir si le comportement de notre composé est plus proche de celui des organomagnésiens que de celui des organo-zinciques et des organocadmiums.

7.2. Résultats

7.2.1. Lors d'un premier essai nous avons fait réagir la solution étherée de tétrabenzyltitane avec le chlorure d'acétyle (tableau 12).

Tableau 12

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2c)
sur le chlorure d'acétyle.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 12

Produits de réaction	%
toluène	10,3
dibenzyle	43
méthyl-benzyl-cétone	3,3
o-méthylacétophénone	1,4
produits lourds non identifiés	-

Le fait dominant est la quantité très importante de dibenzyle obtenu; elle est très certainement due à une décomposition intramoléculaire du tétrabenzyltitane ou d'un intermédiaire de réaction, car dans la phase aqueuse nous trouvons des quantités importantes de Ti^{III} (cf.p.experimentale).

7.2.2. Dans un deuxième essai nous avons ajouté de la pyridine à la solution de tétrabenzyltitane, pour voir si la présence de cette dernière avait une influence sur le taux de décomposition observé dans l'essai précédent.

Tableau 13

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 3c)
sur le chlorure d'acétyle en présence de pyridine
Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 13

Produits de réaction	%
toluène	12
dibenzyle	18,5
méthyl-benzyl-cétone	1
o-méthylacétophénone	3

7.3. Discussion des résultats

Par son comportement vis-à-vis du chlorure d'acétyle, le tétrabenzyltitane est à la fois différent du chlorure de benzylmagnésium et des composés organocadmiens et organozinciques correspondants. Etant donné le fort pourcentage de décomposition avec formation de dibenzyle, la réaction entre le chlorure d'acétyle et le tétrabenzyltitane ne présente aucun intérêt particulier.

8. REACTIVITE AVEC L'ACETATE DE BUTYLE

8.1. Introduction

Le chlorure de benzylmagnésium ne donne pas de réaction de transposition benzylique avec l'acétate d'éthyle, le produit principalement obtenu est le méthyl-2 diphényl-1,3 propanol-2 [21].

Il nous a paru intéressant de voir si, lorsque le tétrabenzyltitane est opposé à un ester, la réaction de transposition a lieu et si l'on obtenait également l'alcool tertiaire au détriment de la méthyl-benzyl-cétone.

8.2. Résultats

Nous avons constaté la formation des produits suivants :

Tableau 14

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2j)
sur l'acétate de butyle.
Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\phi\text{-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 14

Produits de réaction	%
toluène	40
dibenzyle	11,3
méthyl-benzyl-cétone	4,85
méthyl-2 diphényl-1,3 propanol-2	22,7

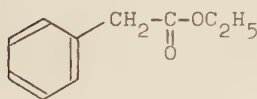
3.3. Conclusions

- Nous devons remarquer l'absence totale de transposition benzylique.
- Il est également à noter la quantité de toluène retrouvé, après hydrolyse du milieu réactionnel, ce qui laisse supposer une réaction incomplète.
- Nous observons la formation d'une proportion de dibenzyle qui est nettement moins importante que celle observée avec le chlorure d'acétyle.

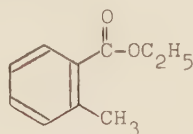
9. REACTIVITE AVEC LE CHLOROFORMIATE D'ETHYLE

9.1. Introduction

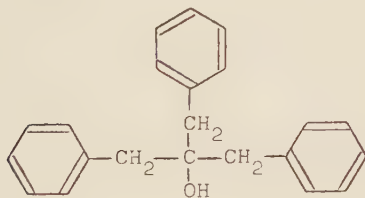
Le chloroformiate d'éthyle s'avère être un réactif intéressant dans le cadre de notre étude de la réactivité du tétrabenzyltitane; en effet, cet ester chloré peut nous permettre de voir si le phénomène de décomposition observé avec le chlorure d'acétyle va se renouveler. De plus, le chlorure de benzylmagnésium présente avec ce composé un phénomène de transposition en position ortho. AUSTIN & JOHNSON [20] rapportent que la réaction entre le chlorure de benzylmagnésium et le chloroformiate d'éthyle conduit à la formation de trois composés : le phénylacétate d'éthyle (LVII), l'ortho-toluate d'éthyle (LVIII) et le tribenzyl-carbinol (LIX).



LVII



LVIII



LIX

9.2. Résultats

Les proportions relatives des différents composés obtenus lors de la réaction du tétrabenzyltitane avec le chloroformiate d'éthyle sont réunies dans le tableau 15.

Tableau 15

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 2d) sur le chloroformiate d'éthyle.
Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 15

Produits de réaction	%
toluène	33,5
dibenzyle	31,0
phénylacétate d'éthyle	5,0
o-toluate d'éthyle	8,5
tribenzyl-carbinol	16,8

9.3. Discussion des résultats

Cette réaction nous laisse voir, encore une fois, la moins grande réactivité du tétrabenzyltitane par rapport à celle du chlorure de benzylmagnésium. Il suffit pour cela de regarder la quantité importante de toluène obtenue par rapport à celle des deux esters et de l'alcool tertiaire. La présence d'o-toluate d'éthyle est la preuve qu'une réaction de transposition en position ortho a eu lieu au cours de la réaction.

Nous trouvons, à nouveau, une quantité importante de dibenzyle, assez proche de celle obtenue avec le chlorure d'acétyle.

10. REACTIVITE AVEC LE BENZONITRILE

10.1. Introduction

Le travail de GILMAN & KIRBY [18] relatif à la réactivité du chlorure de benzylmagnésium avec le benzonitrile, rapporte que la réaction conduit à la formation de phényl-benzyl-cétone avec un rendement voisin de 50 %.

Ce phénomène s'explique par la faible activité relative des nitriles vis-à-vis des réactifs de Grignard.

GILMAN & NELSON [107] annoncent que le tri-p-toluyl-aluminium réagit avec le benzonitrile pour conduire à la phényl, p-toluyl-cétone avec un rendement de 17 %, alors que le di-p-toluylzinc conduit à la même cétone avec un rendement de 22 %.

A cause de ces résultats, il nous a paru intéressant d'étudier la réaction du tétrabenzyltitane avec le benzonitrile.

10.2. Résultats

En opposant le benzonitrile au tétrabenzyltitane, nous n'avons obtenu aucune réaction, dans les conditions expérimentales choisies, c'est-à-dire voisines de celles employées pour l'étude de la réactivité avec les composés carbonylés. Dans le tableau 16 nous avons réuni les quantités des produits obtenus après hydrolyse du milieu réactionnel.

Tableau 16

Action de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2$ (préparé selon essai 2h)
sur le benzonitrile.

Résultats exprimés par rapport à $\text{Ti}(\phi\text{-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 16

Produits	%
toluène	79,5
dibenzyle	13,2

10.3. Discussion du résultat

L'absence totale de réaction entre le benzonitrile et le tétrabenzyltitane peut s'expliquer par une faible réactivité de ce dernier, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors des réactions avec les composés carbonylés.

La présence d'une quantité non négligeable de dibenzyle laisse supposer que si le benzonitrile ne réagit pas avec le tétrabenzyltitane, sa présence rend ce dernier moins stable.

11. REACTIVITE AVEC L'OXYDE DE PROPYLENE

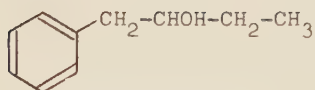
11.1. Introduction

Si de nombreux travaux ont été effectués sur la réactivité des époxydes avec les composés organométalliques [76]-[95], très peu ont porté sur l'étude de composés de type benzylique, aussi avant d'étudier la réactivité du tétrabenzyltitane, il nous a également paru intéressant de réaliser une étude de celles du chlorure de benzylmagnésium et du dibenzylmagnésium.

GILMAN [18] a obtenu avec le chlorure de benzylmagnésium et l'oxyde d'éthylène, une réaction mixte : 50 % de produit normal et 50 % de produit de transposition en para.

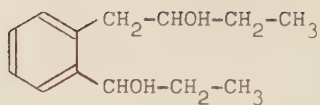
D'après les faits acquis lors des réactions des époxydes avec les organomagnésiens en général et en tenant compte du résultat de GILMAN, nous pouvons penser que :

- La réaction du chlorure de benzylmagnésium avec l'oxyde de propylène peut conduire à plusieurs types d'alcools :

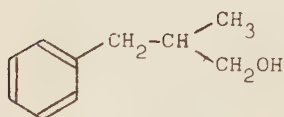
Type I

phényl-1 butanol 2

LX



LXI

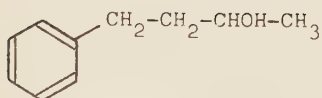
Type IIméthyl-2 phényl-3
propanol

LXII



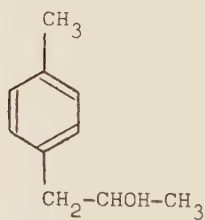
p-toluy1-2 propanol

LXIII

Type III

phényl-4 butanol 2

LXIV



p-toluy1-1 propanol 2

LXV

- Par contre, le dibenzylmagnésium ne semble pouvoir conduire qu'aux alcools LXII, LXIII, LXIV et LXV.
- En ce qui concerne le tétrabenzyltitane, en tenant compte de nos précédents résultats et de ceux récents obtenus avec les organozinciques et les organocadmiens, un défaut total de réactivité n'est pas à exclure.

11.2. Résultats

11.2.1. Chlorure de benzylmagnésium

Lorsque nous avons opposé l'oxyde de propylène et le chlorure de benzylmagnésium, nous avons constaté les résultats suivants :

Tableau 17

Action du chlorure de benzylmagnésium sur l'oxyde de propylène.

Résultats exprimés par rapport à l'oxyde de propylène mis en jeu.

Essai 17

Produits de réaction	%
phényl-1 butanol-2	23,1
méthyl-2 phényl-3 propanol	28,1
phényl-4 butanol-2	3,4
diol LXI (impur)	non dosé

Le diol LXI n'a pas pu être obtenu sous forme cristalline, l'analyse de ce produit par spectroscopie IR et RMN montre que nous sommes en présence d'un mélange de diols. Effectivement l'oxydation permanganique de ce produit donne un mélange d'acides phthalique et téréphthalique, ce qui démontre la présence d'un produit de condensation en position ortho LVI .

11.2.2. Dibenzylmagnésium

Lors de la réaction du dibenzylmagnésium avec l'oxyde de propylène, les résultats suivants ont été enregistrés :

Tableau 18

Action du dibenzylmagnésium sur l'oxyde de propylène.
Résultats exprimés par rapport à l'oxyde de propylène.

Essai 18

Produits de réaction	%
méthyl-2 phényl-3 propanol	6,7
phényl-4 butanol-2	47,4
toluène	40,8

L'oxydation permanganique du résidu de distillation produit de l'acide téréphtalique, signe de la présence d'un produit de condensation d'une deuxième molécule d'oxyde d'éthylène sur le cycle aromatique en position para par rapport à la première.

11.2.3. Tétrabenzyltitane

Nous avons opposé le tétrabenzyltitane à l'oxyde de propylène et nous n'avons mis en évidence aucun produit de réaction.

Tableau 19

Action du $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_4$ (préparé selon essai 3e)
sur l'oxyde de propylène.

Résultats exprimés par rapport au $\text{Ti}(\text{Ø-CH}_2)_4$ mis en jeu.

Essai 19

Produits	%
toluène	100

11.3. Discussion des résultats

Le chlorure de benzylmagnésium conduit à un mélange d'alcools LX, LXI, LXII, LXIV alors que le dibenzylmagnésium donne seulement un mélange d'alcools LXII et LXIV; l'obtention des alcools LX et LXI est donc liée à la présence de chlorure de magnésium que produit l'isomérisation acidocatalysée de l'oxyde d'éthylène.

Les proportions relatives des alcools LXII et LXIV, lors des réactions avec le chlorure de benzylmagnésium et le dibenzylmagnésium, montrent que les sens d'ouverture du cycle époxydique sont nettement différents dans les deux cas.

L'oxydation permanganique montre que dans les deux réactions étudiées nous observons la formation d'un produit lourd provenant de la condensation en position para d'une deuxième molécule d'oxyde d'éthylène.

12. REACTIVITE AVEC LE GAZ CARBONIQUE

12.1. Introduction

La réactivité du chlorure de benzylmagnésium vis-à-vis de l'anhydride carbonique est bien connue; d'après WHITMORE & SLOAT [21] elle conduit à la formation d'acide phénylacétique et ne donne lieu à l'obtention d'aucun produit de transposition.

Les composés aluminiques donnent également des acides carboxyliques [107] avec des rendements plus faibles.

HERMAN & NELSON [1] sont les premiers à avoir étudié l'action du gaz carbonique sur la liaison titane-carbone. Ces auteurs ont démontré que la neige carbonique ne donnait aucune réaction de carbonatation avec le triisopropoxy-phényl-titane.

A l'instar de ces auteurs, dans les deux premières méthodes de préparation du tétrabenzyltitane, nous procédons à la destruction de l'excès de chlorure de benzylmagnésium par passage de CO_2 à -20°C ; la liaison titane-carbone n'est pas touchée dans ce cas.

Dans notre essai, nous avons voulu voir si, à température ambiante, le tétrabenzyltitane était susceptible de réagir avec le CO_2 .

12.2. Résultat et conclusion

Nous avons fait passer un courant de CO_2 sec dans une solution de tétrabenzyltitane dans l'hexane. Cette réaction a été effectuée pendant 3 h à température ambiante. Après hydrolyse et traitements adéquats, nous n'avons pas obtenu d'acide phénylacétique et retrouvé tous les radicaux benzyle sous forme de toluène.

13. RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude de l'ensemble des résultats obtenus lors des réactions du tétrabenzyltitane avec les réactifs antagonistes choisis appelle les remarques suivantes :

Bien que le titane soit un élément du groupe IV du tableau périodique, le tétrabenzyltitane présente une réactivité générale assez voisine de celle des organométalliques des groupes I et II et plus particulièrement du chlorure de benzylmagnésium. Pour toutes les réactions étudiées, la réactivité de notre composé est moindre de celle du réactif de Grignard correspondant; cela se traduit expérimentalement par la présence de toluène après hydrolyse du milieu réactionnel; pour les cas extrêmes du gaz carbonique, de l'oxyde de propylène et du benzonitrile, nous n'avons observé aucune réaction, ce qui est probablement dû à la réactivité moindre de ces trois composés.

Il y a lieu de noter le comportement très particulier du tétrabenzyltitane vis-à-vis du chlorure d'acétylène; notre composé présente une instabilité vis-à-vis du chlorure d'acétylène, instabilité qui se traduit par l'apparition d'un faible pourcentage de produits de réaction et par une grande quantité de produits de décomposition.

La réactivité vis-à-vis de l'acétate de butyle est assez semblable, quoique toujours plus faible, à celle observée avec le chlorure de benzylmagnésium.

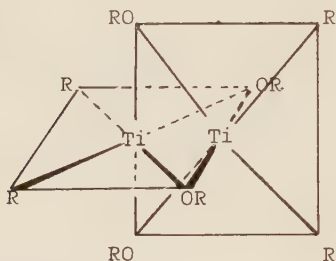
La réactivité du tétrabenzyltitane avec les composés carbonylés a particulièrement retenu notre attention, car c'est vis-à-vis de cette classe de réactifs antagonistes que les résultats les plus intéressants ont été obtenus.

Relevons tout d'abord que le comportement est en tous points semblable à celui du chlorure de benzylmagnésium; ainsi avec les aldéhydes, on observe la réaction "normale" conduisant à l'alcool L et la réaction "anormale" conduisant au diol LI. Avec les cétones, seul l'alcool résultant de la réaction normale a été isolé, comme dans le cas du chlorure de benzylmagnésium. On constate en général qu'il n'y a pratiquement pas de réduction du titane(IV) en titane(III) ou (II).

Fait important à relever, la réactivité du tétrabenzyltitane se limite à la mise à contribution de deux groupes benzyle seulement⁶⁾. A ce propos, diverses hypothèses peuvent être émises pour l'explication

6) Bilan effectué dans le cas de la réaction avec l'acétone. Ce bilan aurait été plus difficile à réaliser dans le cas d'un aldéhyde, du fait de la réaction anormale.

du manque de réactivité des dialcoxy, dibenzyltitanes formés lors de l'action d'un composé carbonylé.



Dans cette forme, notre titane est octaédrique; or pour envisager une réaction avec le composé carbonylé, il faut admettre que ce dernier puisse entrer dans la sphère de coordination du titane. Récemment, GIANNINI & ZUCCHINI [9] ont montré que le diéthoxydibenzyltitane est sous forme dimère en milieu benzénique.

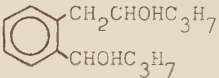
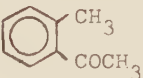
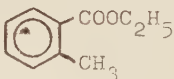
Dans notre cas, cette association bimoléculaire est certainement très forte dans l'éther. L'emploi de pyridine pour provoquer éventuellement un échange de ligand n'est pas probant. On constate un ralentissement dans la vitesse de réaction, sans toutefois obtenir une participation d'autres groupes benzyle.

Ce ralentissement dans la vitesse de réaction peut s'expliquer par le fait que le complexe $\text{TiR}_4 \cdot 2\text{py}$ donne lieu à un échange de ligand avec le composé carbonylé moins rapide que dans le cas du complexe $\text{TiR}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$.

Par ailleurs, le fait que notre complexe dialcoxy-dibenzyltitane soit dimère implique que chaque groupe alcoxy doit se trouver en position trans par rapport au groupement organique. Une diminution de réactivité peut donc aussi être envisagée par un "effet trans".

Réactivité du tétrabenzyltitane

(tableau récapitulatif)

réactif antagoniste	produits obtenus
acétone	$C_6H_5CH_2C(CH_3)_2OH$ + traces de produits lourds ortho-disubstitués
benzophénone	$C_6H_5CH_2C(C_6H_5)_2OH$
butanal	$C_6H_5CH_2CHOHC_3H_7$ + 
chlorure d'acétylène	$C_6H_5CH_2COCH_3$ + produits lourds  +
acétate de butyle	$C_6H_5CH_2COCH_3$ + $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)CH_3$
chloroformiate d'éthyle	$C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ +  + $(C_6H_5CH_2)_3COH$
benzonitrile	pas de réaction
oxyde de propylène	pas de réaction
gaz carbonique	pas de réaction

PARTIE EXPERIMENTALE

14. METHODES ANALYTIQUES

14.1. Dosages quantitatifs par chromatographie en phase gazeuse

Nous savons que par cette méthode d'analyse chaque substance est identifiée à l'aide de son temps de rétention propre. De même, nous savons que la surface du pic est proportionnelle à la quantité de matière. Dans le cas de pics étroits, la mesure de la hauteur permet une analyse quantitative simple et rapide. Toutefois, si nous désirons que la mesure soit indépendante du volume injecté, lequel ne peut pas toujours être déterminé avec précision, nous devons recourir à la technique de l'étalon interne. A une masse m du composé étudié, on ajoute une masse m_e de l'étalon interne, on mesure les hauteurs H et H_e des pics correspondants. Cette opération est répétée plusieurs fois (4 à 5). On construit la droite $H/H_e = k.m/m_e$. Cette détermination nécessite le choix d'un étalon interne qui donne un pic d'élution bien séparé des autres. Les étalonnages étant réalisés, on ajoute à la solution à doser une masse connue d'étalon interne et on mesure les hauteurs des pics correspondants au produit à doser et à l'étalon interne. Par une simple interpolation sur la courbe d'étalonnage, on peut déterminer le poids de substance à doser dans la solution.

Cependant, il est préférable de préparer des solutions d'étalonnage ayant des concentrations voisines de celles des solutions à doser ultérieurement.

Nous avons réalisé nos dosages sur un appareil PERKIN ELMER F7, avec enregistreur SARGENT, modèle SR.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

14.1.1. Groupe I

Substances : toluène (A), benzène (B)

Etalon interne : mésitylène

Colonne : polyéthylèneglycol 15 % sur célite 945
longueur 2 m, $\varnothing$ 4,65 mm

Détecteur : catharomètre

Temp. de la colonne : 120°

" du détecteur : 250°

" du bloc d'injection : 200°

Débit d'hélium : 80 ml/min

Sensibilité du détecteur : 1/8 - 1/2

Temps de rétention : benzène	1 min 30 s
toluène	2 min 30 s
mésitylène	6 min

Les courbes d'étalonnage sont données dans la figure 1.

14.1.2. Groupe II

Substances : toluène (C), dibenzyle (D)

Etalon interne : diphényle

Colonne : Silicone caoutchoutée SE 52 5 % sur célite
longueur 2 m, $\varnothing$ 3 mm

Colonne de compensation identique à la colonne ci-dessus

Détecteur : ionisation de flamme

Temp. de la colonne : programmée 120-250°; 22,5°/min

Temp. du bloc d'injection : 350°

Débit d'azote : 27 ml/min

Débit pour le détecteur : 25 ml/min hydrogène
700 ml/min air

Sensibilité du détecteur : 1/1000 - 1/10.000

Temps de rétention : toluène	1 min 20 s
diphényle	4 min 40 s
dibenzyle	5 min 40 s

Les courbes d'étalonnage sont données dans la figure 2.

14.1.3. Groupe III

Substances : dibenzyle (F), phényl-1 méthyl-2 propanol-2 (F)
benzophénone (G)

Etalon interne : diphényle

Colonne : graisse de silicone DC 15 % sur célite 545
longueur 2 m, $\varnothing$ 4,65 mm

Détecteur : catharomètre

Temp. de la colonne : 220°

" du détecteur : 300°

" du bloc d'injection : 320°

Débit d'hélium : 80 ml/min

Sensibilité du détecteur : 1/4 ou 1/2

Temps de rétention : phényl-1 méthyl-2 propanol-2 :	1 min 24 s
diphényle	2 min 15 s
dibenzyle	3 min 10 s
benzophénone	5 min

Les courbes d'étalonnage sont données dans la figure 3.

14.1.4. Groupe IV

Substances : phényl-1 pentanol-2 (H), dibenzyle (I),
o-méthylacétophénone (J)

Etalon interne : diphényle (butyrophénone pour l'o-méthyl-
acétophénone)

Colonne : Apiézone M 42 S 15% sur célite 545
longueur 2 m, $\varnothing$ 3 mm

Détecteur : ionisation de flamme

Temp. de la colonne : 240° (200° pour l'o-méthylacétophénone)

Temp. du détecteur : 300°

Débit d'azote : 25 ml/min

Temps de rétention : phényl-1 pentanol-2 :	2 min 30 s
diphényle	: 3 min 36 s
dibenzyle	: 5 min 06 s
o-méthylacétophénone :	2 min 54 s
butyrophénone	: 4 min 24 s

Les courbes d'étalonnage sont données dans la figure 4.

14.1.5. Groupe V

Substances : phénylacétate d'éthyle (K), o-toluate d'éthyle (L)

Etalon interne : diphényle

Colonne : Apiézone M 32 S 15 % sur célite 545
longueur 2 m, $\varnothing$ 4,65 mm

Détecteur : catharomètre

Temp. de la colonne : 190°

Temp. du détecteur : 250°

Débit d'hélium : 80 ml/min

Temps de rétention : phénylacétate d'éthyle	: 3 min 36 s
o-toluate d'éthyle	: 4 min 24 s
diphényle	10 min 13 s

Les courbes d'étalonnage sont données dans la figure 5.

14.1.6. Groupe VI

Substances : phényl-1 butanol-2 (M), méthyl-2 phényl-3 propanol (N), phényl-4 butanol-2 (O)

Etalon interne : phényl-1 méthyl-2 propanol-2

Colonne : Carbowax 20 M 0,5 % sur Chromosorb G

Temp. de la colonne : 185°

Temp. du bloc d'injection : 295°

Détecteur : Catharomètre

Débit d'hélium : 80 ml/min

Temps de rétention : phényl-1 butanol-2	: 6 min
phényl-4 butanol-2	: 8 min
méthyl-2 phényl-3 propanol	: 9 min 50 s
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	: 3 min 48 s

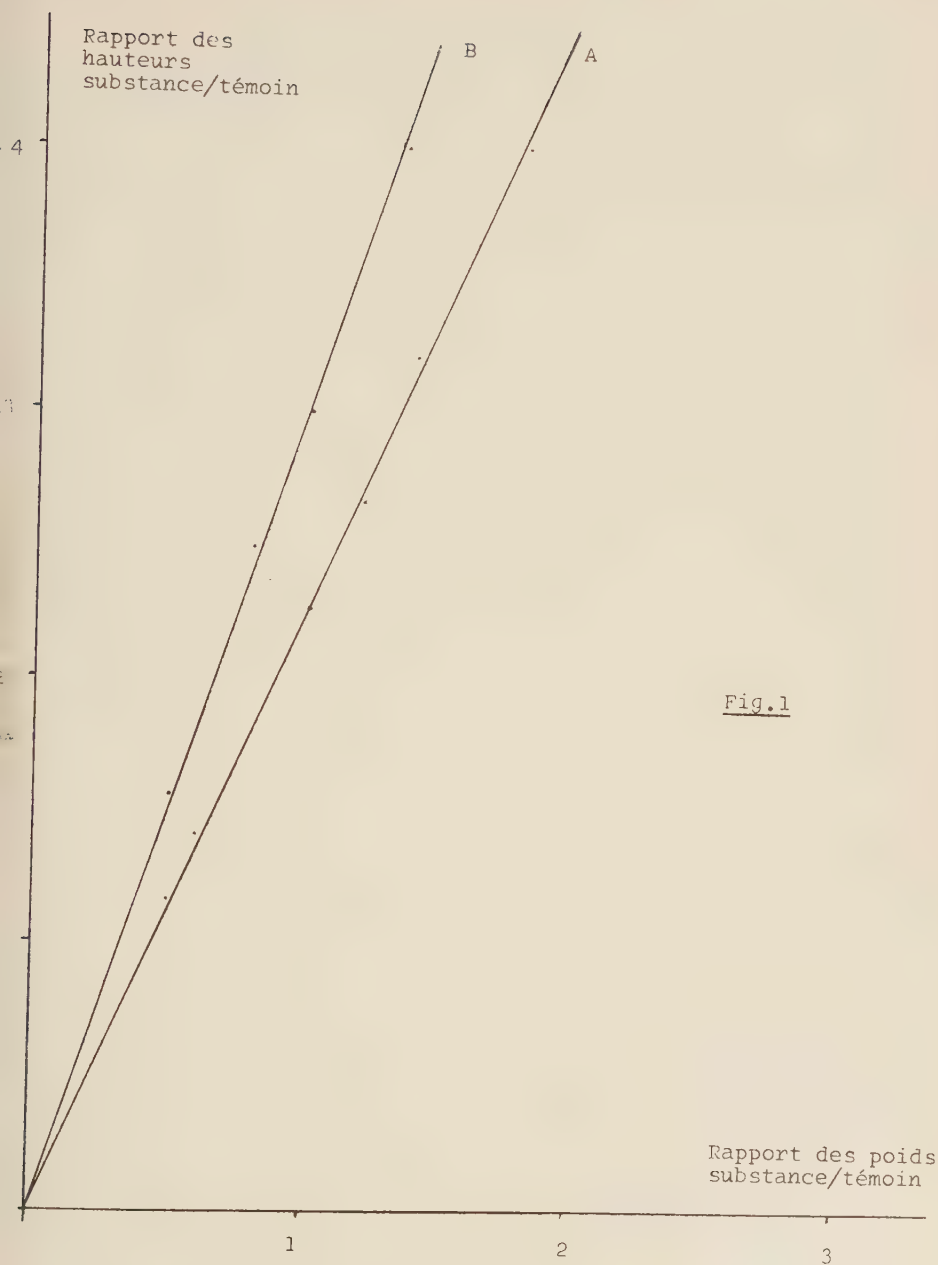
Les courbes d'étalonnage sont données dans la figure 6.

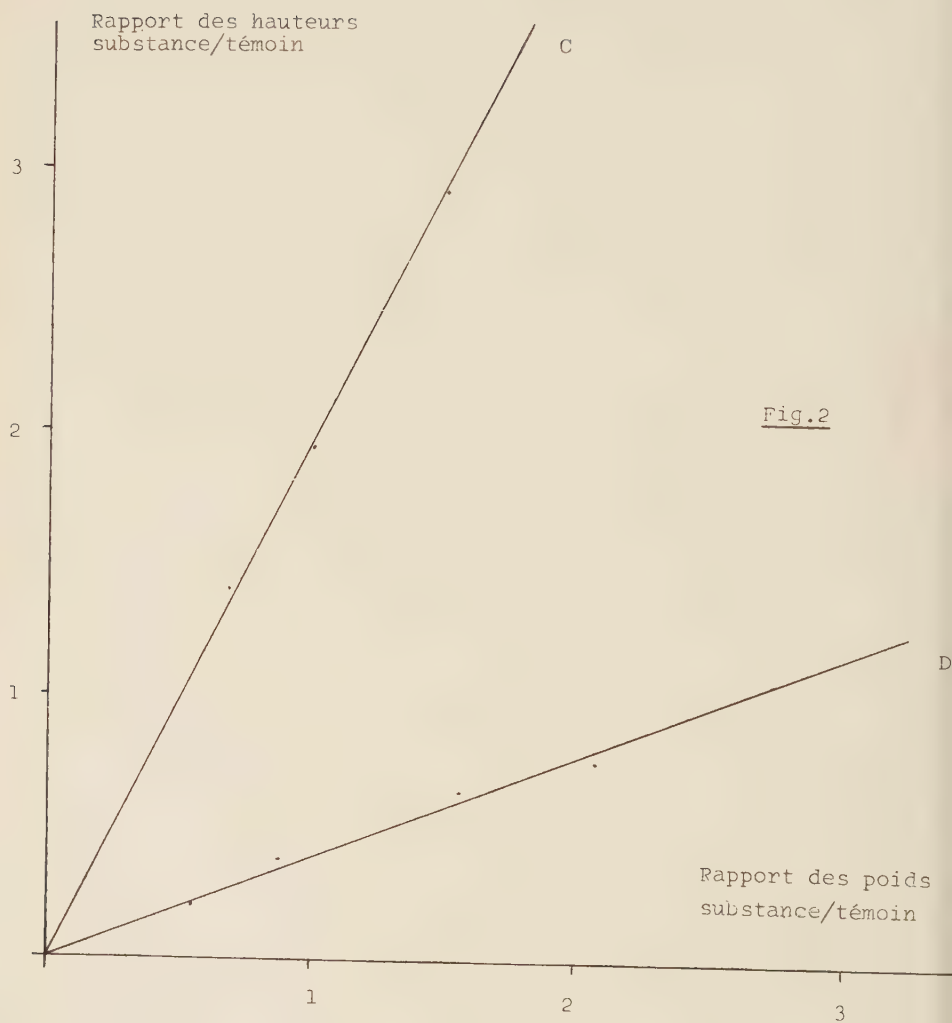
14.1.7. Remarques

La majorité des dosages est effectuée en solution étherée, cependant les produits de réaction sont en général dosés dans des fractions de distillation contenant un mélange de produits.

Pour certaines substances, nous disposons de deux courbes d'étalonnage. Cela est très utile, d'une part pour vérifier les résultats, et d'autre part il arrive souvent d'avoir des substances ayant des temps de rétention trop proches sur une colonne déterminée; il suffit alors de changer de colonne pour tourner cette difficulté.

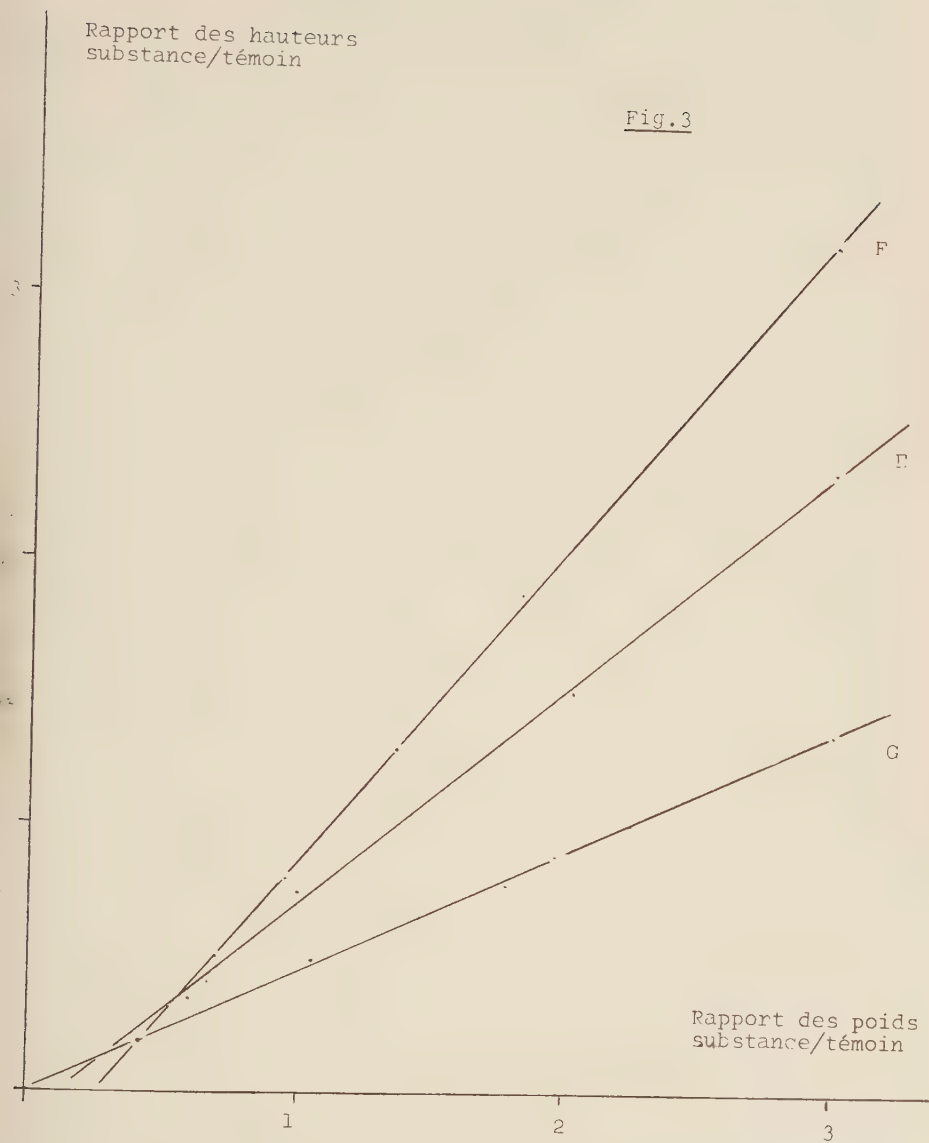
L'identification des produits de réaction dans les mélanges obtenus par distillation a été réalisée sur les mêmes colonnes que celles employées pour le dosage de ces substances, grâce à leur temps de rétention et par l'exaltation du pic obtenue lors de l'adjonction d'un échantillon authentique de ce produit.





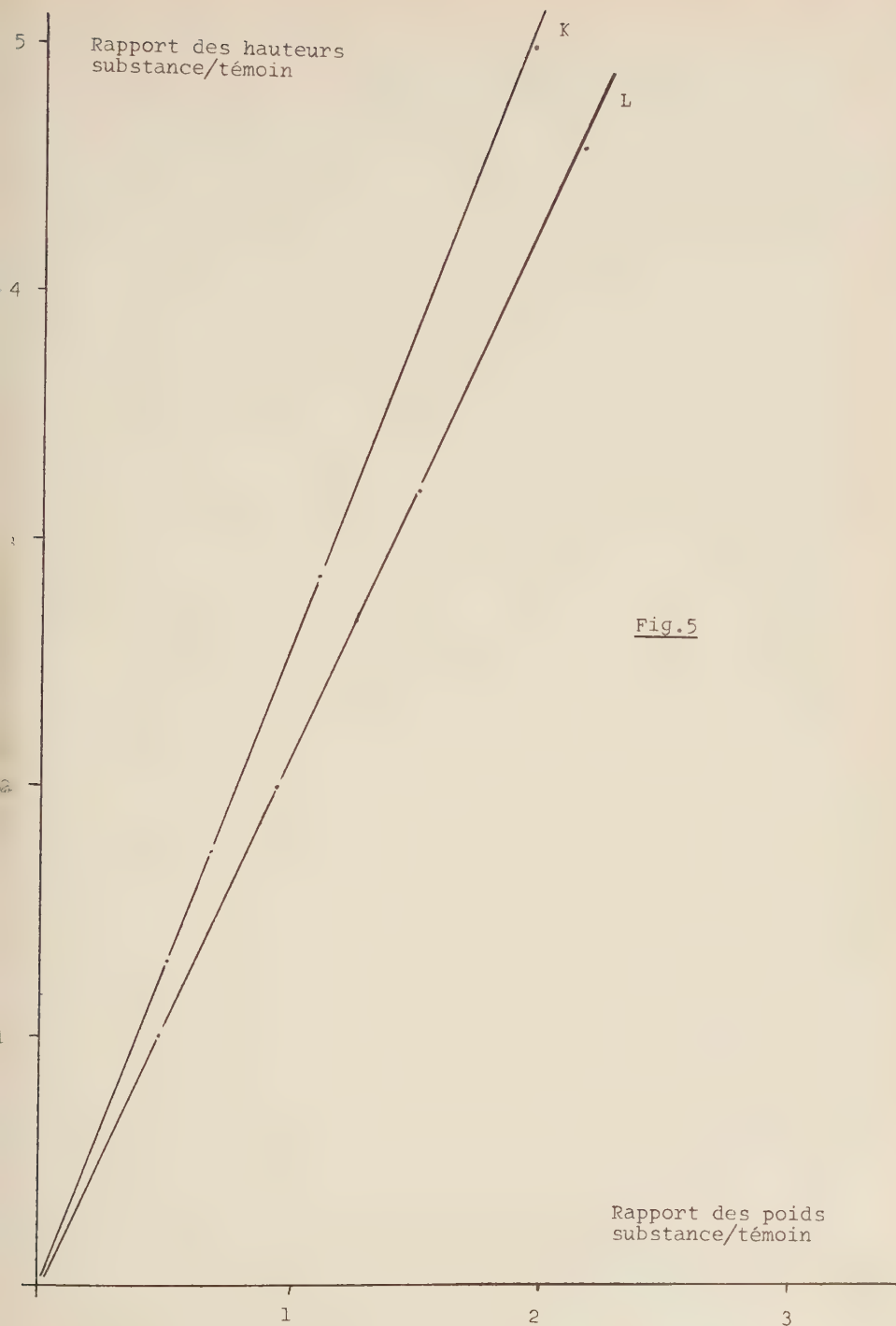
Rapport des hauteurs
substance/témoin

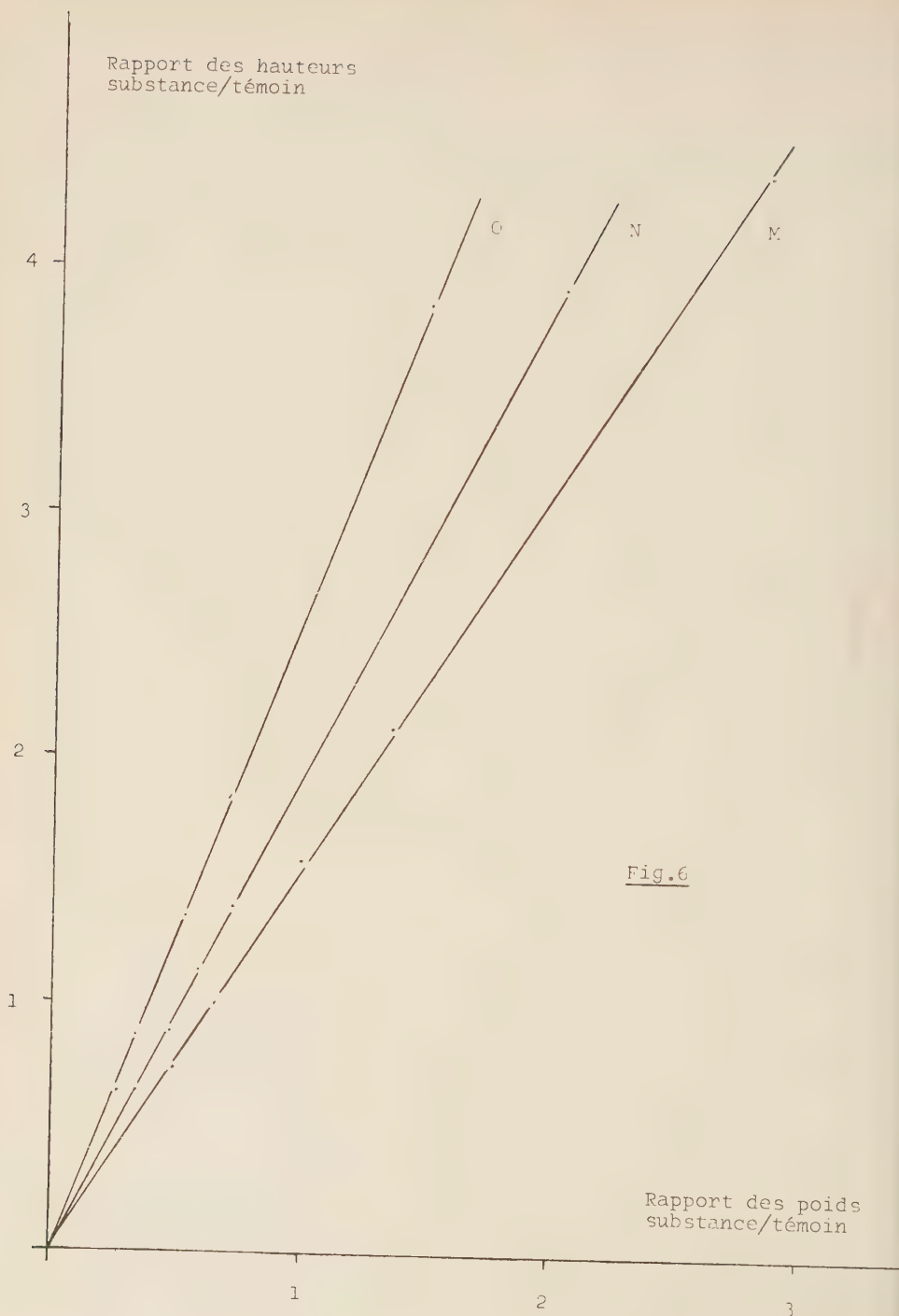
Fig.3



Rapport des poids
substance/témoin







14.2. Séparations par chromatographie préparative
en phase vapeur (c.p.p.v.)

Les chromatographies préparatives ont été réalisées au moyen d'un appareil PERKIN ELMER F 21 équipé d'un enregistreur SPEEDOMAX W Manual.

La récupération à la sortie de la colonne est médiocre (environ 40 %), car les substances éluées donnent des aérosols difficiles à condenser correctement.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

14.2.1. Groupe I

Substances : phényl-1 pentanol-2, butyroxyl-1 éthyl-2-hydroxy-3 hexane, phényl-1 méthyl-2-propanol-2

Colonne : Apiezone M 5 % sur célite
longueur 2 m, $\varnothing$ 4 mm

Température : 230°

Débit d'azote : 110 ml/min

14.2.2. Groupe II

Substances : méthyl-benzyl-cétone, o-méthylacéto-
phénone, méthyl-dibenzyl-carbinol,
phénylacétate d'éthyle, o-toluate
d'éthyle

Colonne : Apiézone M 5 % sur célite
longueur 2 m, $\varnothing$ 4 mm

Température : 160-240°

Débit d'azote : 80 ml/min

14.2.3. Groupe III

Substances : phenyl-1 butanol-2, phényl-4 butanol,
méthyl-2 phényl-3 propanol

Colonne : Carbowax 20 M 5 % sur Chromosorb G
longueur 4,5 m, $\varnothing$ 8 mm

Température : 200°

Débit d'azote : 60 ml/min

14.3. Dosage de Ti^{4+} par spectrophotométrie visible

Le dosage des ions Ti^{4+} est décrit par TREADWELL [110]. Ces ions Ti^{4+} forment avec l'eau oxygénée un complexe jaune-orange qui présente un maximum d'absorption à 405 nm.

Appareil : Spectrophotomètre UNICAM SP 800

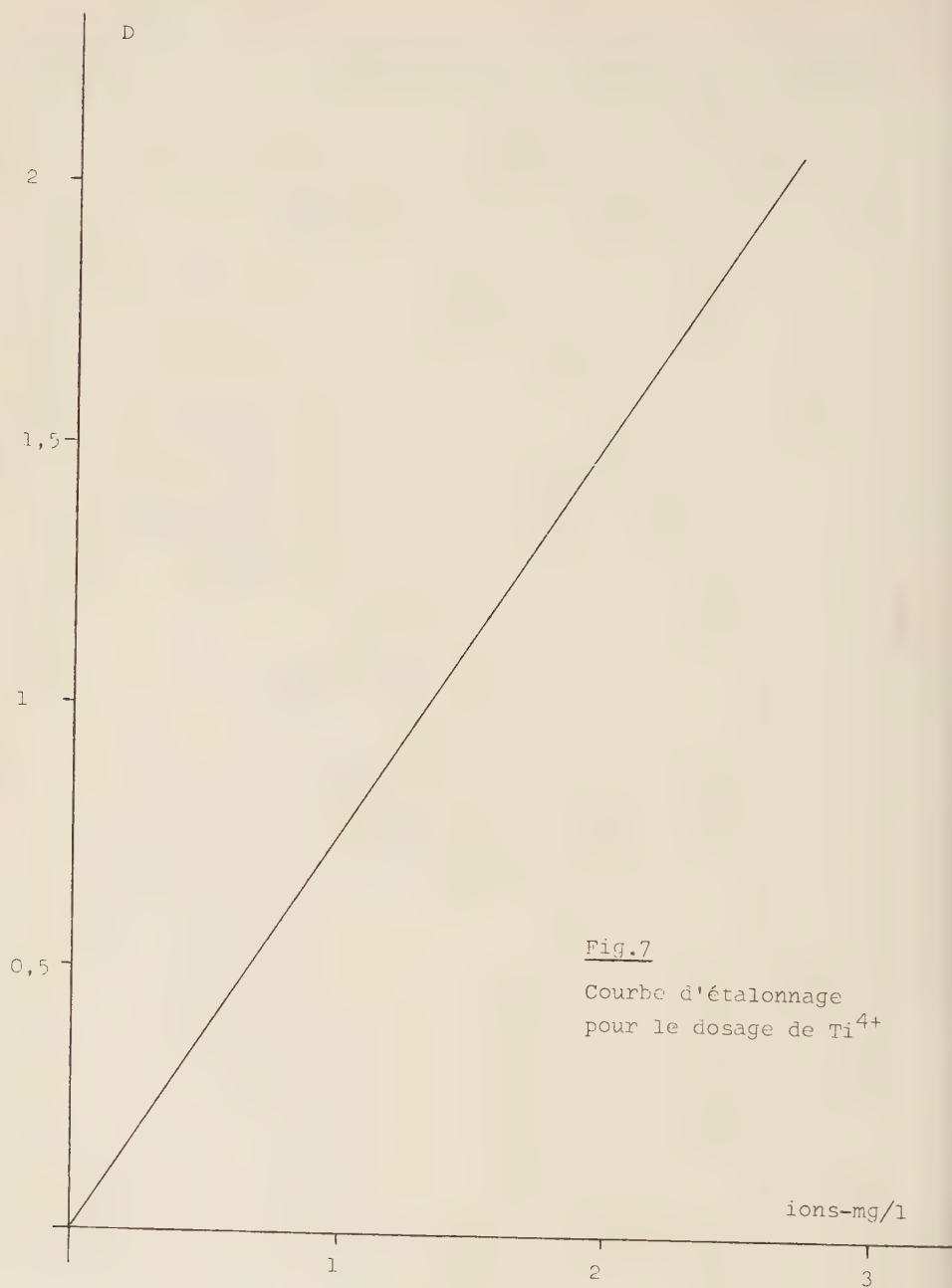
Détermination de la courbe d'étalonnage :

Solution I : Un échantillon de 320,5 mg de complexe $TiCl_4.2py$ est dissous dans 50 ml d'eau contenant 2 ml d'acide sulfurique concentré. Le volume est ensuite amené à 100 ml par de l'acide sulfurique 4N.

Solution II : A 485 ml d'eau, on ajoute 10 ml d'acide sulfurique concentré et 5 ml d'eau oxygénée à 30 % (V/V).

Des quantités adéquates de I sont ajoutées à II jusqu'à un volume déterminé. La valeur de l'absorption maximum est reportée en fonction de la concentration en ion-g/l. La courbe d'étalonnage ainsi établie est donnée par la figure 7.

Nous faisons remarquer qu'un excès d'acide sulfurique ou d'eau oxygénée n'influence pas ce dosage. Par contre, la présence des ions Ti^{3+} fausse le résultat, aussi ces ions doivent être préalablement oxydés par l'acide nitrique.



14.4. Dosage du titane trivalent

L'estimation quantitative du titane trivalent sous la forme d'ions Ti^{3+} se fait par titration oxydimétrique à l'aide d'une solution aqueuse de Fe^{3+} en présence de thiocyanate.

Les ions Ti^{3+} s'oxydent à l'air, mais cette oxydation est lente à froid en solution acide. Il n'est donc pas nécessaire de travailler à l'abri de l'air, il suffit simplement d'opérer rapidement.

La solution ferrique 0,1 N est préparée comme suit : On dissout 27,03 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 250 cm^3 d'eau et 25 cm^3 d'acide chlorhydrique conc. On amène ensuite à 1 litre. Le titre exact de cette solution est déterminé par complexométrie selon la méthode décrite par SCHWARZENBACH & WILLI [111].

14.5. Dosage de Mg^{2+} par complexométrie [112]

BIEDERMANN & SCHWARZENBACH [113] ont décrit en détail la marche analytique à suivre pour doser le Mg^{2+} . Toutefois, cette méthode de dosage du magnésium est applicable en l'absence de certains cations, tels que Ti^{4+} , Mn^{2+} et Fe^{3+} ou, le cas échéant, après masquage ou précipitation sélective de ces derniers. Ainsi, nos solutions aqueuses à analyser contenaient Mg^{2+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} ; il était donc indispensable d'oxyder les ions Ti^{3+} en Ti^{4+} par l'acide nitrique, puis de masquer ou de précipiter ces derniers. Malheureusement, le fluorure d'ammonium, cité dans la littérature comme substance masquante des ions Ti^{4+} , l'est aussi pour les ions Mg^{2+} [112]. Par ailleurs, le Tiron, les peroxydes, les citrates et tartrates forment, dans les conditions requises, des complexes peu stables et qui ne peuvent pas être utilisés pour éliminer l'effet néfaste de Ti^{4+} [114].

La précipitation de Ti^{4+} par addition d'ammoniaque conc. et de chlorure d'ammonium n'est pas complète. Le Ti^{4+} ne sera séparé de façon satisfaisante que par une précipitation avec l'acétate d'ammonium. Le Mg^{2+} reste en solution et n'est pas adsorbé sur le précipité précédent. Il peut être titré avec le Complexon III, en utilisant le noir Eriochrome T et le rouge de méthyle comme indicateur. Les détails de cette méthode sont donnés par MILES, MESIMER & ATKIN [114].

14.6. Dosage des halogénures par potentiométrie

Appareillage

pH- et mV-mètre METROHM, modèle E353. Electrode de référence au calomel placée dans une solution saturée de KNO_3 . Electrode d'argent. Pont agar-agar / KNO_3 .

Les ions d'halogène ont été dosés au moyen d'une solution de nitrate d'argent (0,100 N).

14.7. Etude spectrophotométrique R.M.N, IR

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec un appareil VARIAN, modèle A 60 A dans des solvants suivants : CCl_4 (produit MERCK), $CDCl_3$ (produit CIBA),

Les spectres IR ont été enregistrés avec un appareil PERKIN-ELMER, modèle 521, en phase solide (pastille de KBr à 0,5 - 1 % de substance) et, pour les échantillons liquides, soit en film capillaire entre deux plaques de KBr ou en solution à 1 % dans le tétrachlorure de carbone.

14.8. Etude des propriétés physiques

14.8.1. Points de fusion

Ils ont été mesurés en général à l'aide d'un appareil de Thiele. Le thermomètre était étalonné avec la série des substances pures "Reichert" (azobenzène F.68°; benzile F.95°; acétanilide F.115°; phénacétine F.135°; benzanilide F.163°; salophène F.190°).

Les points de fusion supérieurs à 200° ont été mesurés à l'aide d'un appareil électrique "Culatti".

14.8.2. Densités et indices de réfraction

La densité des produits de réaction obtenus par chromatographie préparative en phase vapeur, a été déterminée, si possible, avec des pipettes de précision "Paul Haack" de $0,1477 \text{ cm}^3$ (1 mm de capillaire = $0,0002 \text{ cm}^3$).

Les indices de réfraction ont été déterminés avec un réfractomètre d'Abbe.

15. SOLVANTS ET PRODUITS DE DÉPART

Les solvants anhydres (éther, pentane, hexane, toluène, dioxanne) ont été préparés suivant les méthodes usuelles [116].

Les produits de départ "purum" de FLUKA ou "puriss." de SIEGFRIED ont été redistillés ou recristallisés avant l'emploi. La pureté de ces produits a ensuite été contrôlée par chromatographie en phase vapeur ; en effet, il nous a semblé que ce test de pureté était le mieux adapté à notre problème, étant donné la méthode choisie pour l'analyse des produits de réaction.

Le tétrabutoxytitane, de qualité "pract." FLUKA a été utilisé sans traitement préalable, les impuretés étant constituées uniquement par des quantités très variables de tétrabutoxytitane dimère ou polymère.

15.1. Synthèse des échantillons authentiques

Afin de vérifier la structure de composés obtenus lors des réactions étudiées, nous avons réalisé la synthèse des composés désirés par voie univoque.

En général, ces composés ont été synthétisés par action du chlorure de benzylmagnésium sur le réactif antagoniste adéquat ; les différentes synthèses sont résumées dans le tableau 20.

Réactif	Réactif antagoniste	Produit obtenu	Constantes physiques ⁵⁾
$C_6H_5CH_2MgCl$	acétone	phényl-1 méthyl-2-propanol 2	$Eb_{10}=92^\circ, n_D^{25}=1,5120, d_4^{25}=0,9732$ litt. [117] $Eb_{16}=106-107^\circ, n_D^{15}=1,5201, d_4^{15}=0,9823$
$C_6H_5CH_2MgCl$	acétate d'éthyle	dibenzyl-méthyl-carbinol	$Eb_{1,5}=151^\circ, n_D^{25}=1,5696$ litt. [118] $Eb_{14}=195-200^\circ, n_D^{20}=1,5692, d_4^{20}=1,0287$
$C_6H_5CH_2MgCl$	phénylacétate d'éthyle	tribenzylcarbinol	$F = 113-114^\circ$ litt. [20] $F = 115-116^\circ$
acide phénylacétique	éthanol	phénylacétate d'éthyle	$Eb_{10}=96^\circ, n_D=1,500, d_4^{20}=1,031$ litt. [119a] $Eb_{20}=120^\circ, n_D^{18,5}=1,4992, d_4^{20}=1,031$
acide o-toluique	éthanol	o-toluate d'éthyle	$Eb_{10}=95-96^\circ, n_D^{22}=1,511$ litt. [119b] $Eb=221,3^\circ, n_D^{21,6}=1,50699, d_4^{20}=1,033$
$C_6H_5CH_2MgCl$	pyridine	benzyl-2 pyridine et benzyl-4 pyridine	rapport des deux constituants : 1 : 4 (déterminé par RMN)
$C_6H_5CH_2MgCl$	propanal	phényl-1 butanol-2 	$Eb_1=84^\circ, n_D^{24}=1,5161, d_4^{24}=0,977$ litt. [22] $Eb_3=76-78^\circ, n_D^{25}=1,5167$ $F = 64-65^\circ$ litt. [22] $F = 65,5-66,5^\circ$

5) La pureté de ces produits a été testée par chromatographie en phase vapeur. Leur structure a également été **vérifiée** par spectroscopie IR et RMN.

16. PREPARATION DES REACTIFS DE GRIGNARD

16.1. Préparation du chlorure de benzylmagnésium

Le magnésium en tournures a été placé dans un ballon et recouvert de la quantité nécessaire d'éther anhydre. Par une ampoule à brome, on ajoute quelques ml de la solution éthérée de chlorure de benzyle. L'apparition d'un léger trouble indique que la réaction est amorcée. On règle alors le débit d'introduction de la solution éthérée de chlorure de benzyle, de façon à entretenir la réaction. La vitesse d'addition du chlorure de benzyle a été réglée de façon à entretenir une ébullition régulière de l'éther.

Après l'introduction complète du chlorure de benzyle, la solution d'organomagnésien a été chauffée à reflux, sous agitation magnétique, pendant environ 1 h.

La concentration de ces solutions de chlorure de benzylmagnésium est comprise entre 1,0 et 2,0 N. Le titre exact est déterminé par acidimétrie [117]. A cet effet, un échantillon de 2 à 5 ml de solution de magnésien est additionné de 50 ml d'acide chlorhydrique (0,100 N) et de deux gouttes de phénolphtaléine. On titre en retour par NaOH (0,100 N).

Cette méthode nous indique un rendement compris entre 90 et 95 % pour le chlorure de benzylmagnésium.

16.2. Préparation du dibenzylmagnésium

Le dibenzylmagnésium a été obtenu par précipitation au dioxanne de MgCl_2 et déplacement de l'équilibre de SCHLENK [118]. La précipitation est déjà complète avec une mole de dioxanne par mole de réactif de Grignard. Ensuite, nous laissons reposer la solution pendant une nuit, nous filtrons et nous lavons le précipité ainsi obtenu avec de l'éther.

Etant donné la faible solubilité du dibenzylmagnésium dans l'éther, il est souhaitable d'opérer la précipitation de MgCl_2 dans des solutions assez diluées (environ 0,5 N) de chlorure de benzylmagnésium.

17. SYNTHESES DU TETRABENZYLITITANE17.1. Action de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère inerte (N_2) et à l'abri de l'humidité. L'appareillage en verre est monté avec des pièces chauffées à 120° . Il est évacué, puis rempli d'azote séché sur acide sulfurique et chlorure de calcium, à trois reprises.

La méthode de préparation du tétrabenzyltitane est celle décrite par TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8]. Le chlorure de benzylmagnésium obtenu précédemment dans un ballon à un col rodé équipé d'une tubulure latérale permettant le passage de l'azote, est surmonté d'une ampoule à brome contenant le tétrabutoxytitane en solution étherée. Le réactif de Grignard est refroidi à -18° . On introduit la solution de tétrabutoxytitane goutte à goutte, sous agitation magnétique. Le milieu réactionnel prend une coloration rouge vif.

Après l'addition du tétrabutoxytitane, l'agitation est maintenue pendant 1,5 h à la température de -18° . Ensuite, cette solution est carbonatée par le passage du gaz carbonique pendant 4 h à -18° ; le but de cette opération est de détruire l'excès de chlorure de benzylmagnésium.

Enfin, la solution est transvasée dans le "réacteur" décrit par BOUSTANY³⁾ pour filtrer le mélange réactionnel sous pression d'azote, à travers un disque en verre

3) Un schéma de ce réacteur est donné dans la thèse de K. BOUSTANY, "Etude de la synthèse et des propriétés de quelques dérivés organiques du titane", Université de Neuchâtel (1967), page 98.

prélevons un aliquot en vue de déterminer la composition exacte de notre réactif⁴⁾.

La partie restante de la solution de tétrabenzyltitane nous sert à étudier la réactivité avec le réactif antagoniste choisi.

17.2. Action de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$

Cette méthode est celle décrite par BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [7].

On place le chlorure de benzylmagnésium dans le "réacteur". Après avoir refroidi à -18° , on introduit par l'ampoule à brome le complexe $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$. Ce dernier est maintenu en suspension dans l'éther à l'aide d'un vibreur. A la fin de la réaction, on filtre sous pression d'azote et on lave le résidu à l'éther.

La solution rouge de tétrabenzyltitane est analysée comme dans le cas précédent.

17.3. Action de TiCl_4 sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ dans le toluène

Cette méthode est inspirée de celle élaborée par le Dr P. HARDT. Elle consiste à évaporer une solution étherée de chlorure de benzylmagnésium jusqu'à

4) L'aliquot, de masse connue, est hydrolysé par l'acide sulfurique (2N); après séparation de la couche aqueuse et de la couche organique les dosages sont effectués suivant les techniques décrites dans le paragraphe 14. Il est ensuite aisé de déterminer la composition exacte engagée dans la réaction étudiée.

l'obtention d'une gelée grisâtre; on ajoute ensuite du toluène anhydre, on agite cette émulsion, on laisse reposer quelques jours et par filtration on obtient une solution jaune pâle de chlorure de benzylmagnésium dans le toluène. Cette solution de réactif de Grignard est titrée suivant la méthode acidimétrique normale [117].

La solution de chlorure de benzylmagnésium dans le toluène (1N) est refroidie à -20° et au moyen de l'ampoule à brome on fait tomber goutte à goutte une solution de TiCl_4 dans le toluène. Cette addition dure environ 2 h.

Après la fin de l'addition, l'agitation magnétique est maintenue pendant 2h à une température de -18° . Cette solution est carbonatée par le passage du CO_2 , pendant 2,5 h à -18° .

La filtration de la solution s'effectue selon le procédé déjà décrit.

17.4. Action de TiCl_4 sur $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2\text{Mg}$ dans le pentane (ou l'hexane)

Cette méthode est décrite par JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET [11].

On place la solution étherée de dibenzylmagnésium dans un ballon à deux cols, l'éther est évaporé sous vide pendant 2 à 3 h. Ensuite, on ajoute 200 ml de solvant apolaire (pentane ou hexane) et la quantité nécessaire d'éther anhydre pour coordonner TiCl_4 et $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$. A cette solution agitée magnétiquement et refroidie à -20° , on ajoute goutte à goutte la quantité nécessaire de TiCl_4 en solution dans le pentane (ou l'hexane). Après 3 h de réaction, on filtre la solution selon la méthode usuelle et la solution de tétrabenzyltitane ainsi obtenue est analysée par la technique déjà décrite.

18. REACTIVITE DU TETRABENZYLITANE

18.1. Appareillage et mode opératoire

L'appareillage est le même que celui employé pour la préparation du chlorure de benzylmagnésium (cf.16.1). Pour les essais procédant suivant la méthode "d'addition directe", la solution de tétrabenzyltitane est placée dans le ballon à un col rodé, avec tubulure latérale pour le passage de l'azote; ce ballon est surmonté d'un tube en Y portant une ampoule à brome contenant le réactif antagoniste désiré en solution étherée, et d'un réfrigérant relié, à sa partie supérieure, au système d'arrivée d'azote. La solution de tétrabenzyltitane est maintenue à température ambiante (20-25°) et on ajoute assez rapidement (15 min) la solution étherée de réactif, cette opération étant réalisée sous agitation magnétique. Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une période généralement comprise entre 2 et 4 h.

Cette solution est ensuite refroidie à -20° et hydrolysée avec une solution d'acide sulfurique 10 % (200-300 ml). Deux couches liquides sont obtenues; elles sont transférées dans une ampoule à décanter et séparées. La phase aqueuse est lavée trois fois par de l'éther pur. Elle est ensuite diluée à un volume connu et grâce à des aliquots nous pouvons doser les constituants minéraux suivant les techniques décrites dans le paragraphe 14.

Les phases étherées réunies sont neutralisées et séchées sur sulfate de sodium anhydre (FLUKA).

Après un contact d'une nuit avec Na_2SO_4 , la phase étherée est placée dans un ballon par filtration. Le sulfate de sodium est abondamment lavé par de l'éther anhydre. L'éther de lavage est mélangé à la phase étherée. L'éther est partiellement chassé par un chauffage très modéré (obtenu en plaçant le ballon sur bain-marie thermostatisé à $35^\circ\text{--}40^\circ$) en surveillant la température de distillation. On ne distille que 80 % environ du contenu du ballon, le reste servant à déterminer la quantité de toluène et de dibenzyle contenue dans le milieu réactionnel, ainsi qu'à donner une première vision des produits contenus dans ce mélange. Une distillation fractionnée est généralement réalisée. Le distillat est recueilli en fractions de masses variables mais soigneusement déterminées. Ce sont ces fractions de distillation qui sont dosées par chromatographie en phase vapeur et la fraction la plus riche en produits intéressants est soumise à la chromatographie préparative en phase vapeur pour isoler des quantités analytiques de produits purs, qui sont ensuite caractérisés par les méthodes usuelles.

18.2. Réactivité avec l'acétone

18.2.1. Essai No 4

Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2b

Addition de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ à l'acétone

éther	100 ml
acétone	200 mmol
température	34°
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :phényl-1 méthyl-2 propanol-2

Produit obtenu par c.p.p.v.

Constantes physiques : $n_D^{24} = 1,5148$; $d_4^{23} = 0,972$ litt.[117] $n_D^{15} = 1,5201$; $d_4^{15} = 0,9823$

Spectre IR (film capillaire) :

3500 cm^{-1} : OH associés1600 cm^{-1} : $\text{C}=\text{C}$ aromatique1150 cm^{-1} : OH (tertiaire)690-730 cm^{-1} : noyau aromatique monosubstituéSpectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

1,1 ppm (s) 6 H

1,5 ppm (s) 1 H qui disparaît par deutération

2,7 ppm (s) 2 H

7,2 ppm (s) 5 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

colonne de 2 m, diamètre 3 mm. Phase fixe : 15 %

d'Apiézone sur célite. $T_C = 180^\circ$; $d_{N_2} = 25 \text{ ml/min}$; $t_R = 4 \text{ min } 48 \text{ s}$.

Le temps de rétention est identique à celui du

phényl-1 méthyl-2 propanol-2 de référence. Le

dosage a été effectué selon les conditions expérimentales décrites sous 14.1.3 (courbe F).

alcool benzylique

Obtenu par c.p.p.v.

Spectre IR (film capillaire)

3400 cm^{-1} : OH associés1600 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique1020 cm^{-1} : OH (primaire)690-730 cm^{-1} : noyau aromatique monosubstituéSpectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

3,4 ppm (s) 1 H qui disparaît par deutération

4,5 ppm (s) 2 H

7,25 ppm (s) 5 H

Bilan effectué sur $C_6H_5CH_2-$

Engagé : $Ti(C_6H_5CH_2)_4$	32,7 mmol
dibenzyle	3,3 mmol
alcool benzylique	2,5 mmol
soit : équivalents $C_6H_5CH_2-$	<u>139,6</u>
Obtenu : toluène	66 mmol
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	47,3 mmol
dibenzyle	3,3 mmol
alcool benzylique	13,5 mmol
soit : équivalents $C_6H_5CH_2-$	<u>133,4</u>

18.2.2. Essai No 5Conditions expérimentales :Addition de l'acétone à $Ti(C_6H_5CH_2)_4$

température	34 °
durée	55 min - 24 h

Identification des produits obtenus :

La réaction avec l'acétone ayant déjà été étudiée en détail (cf. essai No 4), nous n'avons pas isolé le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 dans cet essai, ni dans aucun des essais suivants, mais nous l'avons identifié par son temps de rétention en c.p.v.

Le dosage de cet alcool a également été effectué par chromatographie en phase vapeur selon la méthode de l'étalon interne et conformément aux détails exposés sous 14.1.3 (courbe F).

18.2.3. Essai No 6Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2g

La solution étherée de dibenzyl, diméthoxytitane (LIV) a été obtenue par addition de deux équivalents de méthanol à une solution titrée de tétrabenzyltitane. A la solution obtenue, nous avons ajouté l'acétone en excès et porté le mélange à ébullition pendant 2 h.

éther	10 ml
méthanol	39,6 mmol
température	34°
durée	2 h

Identification des produits obtenus :

Conformément aux essais No 4 et No 5.

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$

Engagé :	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$	20,5 mmol
	dibenzyle	6,6 mmol
	toluène	41 mmol
soit :	équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$	<u>92,5</u>
Obtenu :	toluène	66,5 mmol
	dibenzyle	13,5 mmol
	phényl-1 méthyl-2 propanol-2	3,5 mmol
soit :	équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$	<u>97,0</u>

18.2.4. Essai No 7Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2e

La pyridine anhydre est ajoutée à la solution étherée de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$, le mélange est ainsi agité pendant 15 min.

L'acétone diluée dans l'éther est alors ajoutée et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 24 h.

éther	50 ml
acétone	80 mmol
pyridine	80 mmol
température	34 °
durée	24 h

Bilan effectué sur $C_6H_5CH_2-$

Engagé :	$Ti(C_6H_5CH_2)_4$	9,6 mmol
	dibenzyle	0,9 mmol
soit :	équivalents $C_6H_5CH_2-$	<u>42</u>
Obtenu :	toluène	14,6 mmol
	phényl-1 méthyl-2 propanol-2	19,5 mmol
	dibenzyle	3,6 mmol
soit :	équivalents $C_6H_5CH_2-$	<u>41,3</u>

18.2.5. Essai No 8

Conditions expérimentales :

$Ti(C_6H_5CH_2)_4$ préparé selon essai 3a

La pyridine anhydre est ajoutée rapidement à la solution de $Ti(C_6H_5CH_2)_4$, puis l'acétone est ajoutée goutte à goutte et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 h.

hexane	40 ml
acétone	80 mmol
pyridine	40 mmol
température	67 °
durée	3 h

Bilan effectué sur $C_6H_5CH_2-$

Engagé : $Ti(C_6H_5CH_2)_4$	10,2 mmol
dibenzyle	1,0 mmol
soit : équivalents $C_6H_5CH_2-$	<u>42,2</u>
Obtenu : toluène	18,7 mmol
phényl-1 méthyl-2 propanol-2	19,7 mmol
dibenzyle	1,2 mmol
soit : équivalents $C_6H_5CH_2-$	<u>40,8</u>

18.3. Réactivité avec la benzophénone18.3.1. Essai No 9Conditions expérimentales :

$Ti(C_6H_5CH_2)_4$ préparé selon essai 2f

Addition directe de la benzophénone diluée dans l'éther
à la solution de $Ti(C_6H_5CH_2)_4$.

éther	150 ml
benzophénone	200 mmol
température	34 °
durée	3,5 h

Identification des produits obtenus :triphényl-1,1,2 éthanol

Cet alcool n'a pu être obtenu pur ni par cristallisation du produit brut de réaction, ni par distillation de ce dernier. Cependant, sa présence a pu être démontrée dans le mélange réactionnel par spectroscopie IR et RMN. De plus, par distillation sous vide (0,6 mm Hg) nous avons récupéré la benzophénone en excès et le carbure produit par la déshydratation du triphényl-1,1,2 éthanol, le triphényl-1,1,2 éthylène.

Ce carbure a été identifié à l'aide de son spectre RMN.

Spectre RMN (référence TMS, solvant CCl_4) :

6,85 ppm (s)	1 H
7,0 ppm (s)	5 H
7,2 ppm (s)	10 H

benzophénone

L'excès de benzophénone a été dosé directement sur le mélange réactionnel brut par c.p.v. (14.1.3, courbe G).

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	28,4 mmol
dibenzyle	6,2 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>126,6</u>
Obtenu : toluène	49,3 mmol
dibenzyle	6,4 mmol
diphényl-benzyl-carbinol*	73 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>136,1</u>

* : la quantité de diphényl-benzyl-carbinol a été déterminée par la quantité de benzophénone consommée

18.4. Réactivité avec le butanal

18.4.1. Essai No 10

Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2a

Addition de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ au butanal

éther	100 ml
butanal	200 mmol
température	34 °
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :phényl-1 pentanol-2

Obtenu par c.p.p.v.

Constantes physiques : $n_D^{25} = 1,5075$; $d_4^{25} = 0,943$

litt.[22] : $n_D^{25} = 1,5082$

Spectre IR (film capillaire) :

3400 cm^{-1} : OH associés

1600 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ aromatique

690 cm^{-1} : monosubstitution aromatique

Spectre RMN (référence TMS, solvant $CDCl_3$)

0,7 ppm (t) 3 H

1,4 ppm (q) 4 H

2,25ppm (s) 1 H qui disparaît par deutération

2,7 ppm (d) 2 H

3,7 ppm (quintuplet) 1 H

7,25ppm (s) 5 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

colonne de 2 m, diamètre 3 mm. Phase fixe : 15 %

d'Apiézone sur célite. $T_C = 220^\circ$; $d_{N_2} = 25\text{ ml/min}$;

$t_r = 4\text{ min}$.

Le temps de rétention est identique à celui du

phényl-1 pentanol-2 de référence. Le dosage a

été effectué dans les conditions expérimentales

décrites sous 14.1.4 (courbe H).

diol LI, "produit anormal"

Obtenu par distillation, il se présente sous la forme

d'un liquide très visqueux, qui donne des cristaux

blancs après quelques jours.

Constantes physiques : $E_{b_{0,35}} = 148-150^\circ$; $F = 78-79^\circ$

litt.[22] : $E_{b_2} = 160-167^\circ$; $F = 79,5^\circ$

Spectre IR (film capillaire) :

3360 cm^{-1} : OH associés

1595 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ aromatique

750 cm^{-1} : noyau aromatique ortho-disubstitué.

Spectre RMN (référence TMS, solvant CCl_4)

0,8 - 1,1 ppm (multiplet)	} 14 H
1,3 - 1,8 ppm (multiplet)	
2,5 - 2,7 ppm (multiplet)	3 H
3,7 ppm (singulet)	2 H qui disparaît
4,7 - 4,9 ppm (triplet)	1 H par deutération
7 - 7,3 ppm (multiplet)	4 H

butyroxyl-1 éthyl-2 hydroxy-3 hexane

Obtenu par c.p.p.v.

Constantes physiques : $n_D^{23} = 1,4428$; $d_4^{27} = 0,967$

litt. : non décrit

Spectre IR (film capillaire) :

3440 cm^{-1}	: OH associés
1730 cm^{-1}	: -CO-O- (ester d'acide saturé)
1180 cm^{-1}	: C-O

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

0,8 - 1,8 ppm (massif)	14 H
2,4 - 2,6 ppm "	3 H
3,5 - 3,7 ppm "	1 H
4,1 - 4,3 ppm "	2 H

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	25,5 mmol
dibenzyle	3,7 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>109,4</u>

Obtenu : toluène	54,0 mmol
dibenzyle	3,8 mmol
phényl-1 pentanol-2	13,1 mmol
diol LI	32,8 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>107,5</u>

18.4.2. Essai No 11Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 3b

La pyridine anhydre est ajoutée rapidement à la solution de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$, puis le butanal est additionné goutte à goutte et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 2,5 h.

hexane	40 ml
butanal	100 mmol
pyridine	50 mmol
température	67°
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :

La réaction avec le butanal ayant déjà été étudiée en détail (cf essai No 10), pour cet essai nous n'avons pas isolé le phényl-1 pentanol-2. Il a été caractérisé par son temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse, ainsi que par l'exaltation de pic due à l'adjonction d'un échantillon authentique de phényl-1 pentanol-2. Le dosage de ce produit a également été effectué dans les conditions expérimentales décrites sous 14.1.4 (courbe H).

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé :	$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	11,2 mmol
	dibenzyle	1,7 mmol
soit :	équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>48,2</u>
Obtenu :	toluène	37,2 mmol
	dibenzyle	2,3 mmol
	phényl-1 pentanol-2	3,4 mmol
	diol	non dosé
soit :	équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>42,2</u>

18.5. Réactivité avec le chlorure d'acétyle

18.5.1. Essai No 12

Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2c

Addition de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ au chlorure d'acétyle

éther	100 ml
chlorure d'acétyle	180 mmol
température	34 °
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :

méthyl-benzyl-cétone

Cette cétone a été obtenue par c.p.p.v. (cond.exp.14.2).

Constantes physiques : $n_D^{23} = 1,517$

litt.[120]: $n_D^{20} = 1,5168$; $d_{15}^{20} = 1,019$

Spectre IR (film capillaire) :

1720 cm^{-1}	: C=O
1600 cm^{-1}	: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique
690 cm^{-1}	: noyau aromatique monosubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

2,05 ppm (s)	3 H
5,1 ppm (s)	2 H
7,35 ppm (s)	5 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

colonne de 2 m, $\varnothing$ 3 mm. Phase fixe : 15 % d'Apiézone M sur célite. $T_C = 200^\circ$; $d_{N_2} = 25 \text{ ml/min}$; $t_r = 2 \text{ min } 12 \text{ s}$. Ce temps de rétention est identique à celui de la méthyl-benzyl-cétone de référence.

o-méthyl-acétophénone

Egalement obtenue par c.p.p.v. (14.2)

Constantes physiques : $n_D^{23} = 1,525$

litt.[121]: $n_D^{12,7} = 1,535$; $d_4^{20} = 1,026$

Spectre IR (film capillaire) :

1680 cm^{-1} : C=O conjugué avec un noyau aromatique

1600 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique

745 cm^{-1} : noyau o-disubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

2,55 ppm (s) 6 H

7,15 - 7,45 ppm (multiplet) 3 H

7,65 - 7,85 ppm (multiplet) 1 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

colonne et conditions identiques à celles employées

pour la méthyl-benzyl-cétone; $t_r = 2 \text{ min } 24 \text{ s}$

Ce temps de rétention est identique à celui de

l'o-méthyl-acétophénone de référence. Le dosage

a été effectué dans les conditions expérimentales

décrites sous 14.1.4 (courbe J).

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ 26,6 mmol

dibenzyle 6,3 mmol

soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ 122,0

Obtenu : toluène 11,1 mmol

dibenzyle 29,4 mmol

méthyl-benzyl-cétone 3,5 mmol

o-méthyl-acétophénone 1,5 mmol

produits lourds non dosés

soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ 74,9

18.5.2. Essai No 13Conditions expérimentales

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 3c

La pyridine anhydre est ajoutée rapidement à la solution de tétrabenzyltitane, ensuite le chlorure d'acétylène est additionné goutte à goutte et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 2,5 h.

pentane	20 ml
chlorure d'acétylène	100 mmol
pyridine	25 mmol
température	33 °
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :

Tout comme pour les réactions avec l'acétone et le butanal, lors de la répétition de l'expérience, nous n'avons pas isolé les produits. Les deux cétones obtenues ont été identifiées par leurs temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse, ainsi que par l'exaltation du pic due à l'adjonction d'un échantillon authentique.

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé :	$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	10,75 mmol
	dibenzyle	0,8 mmol
soit :	équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>44,6</u>
Obtenu :	toluène	12,2 mmol
	dibenzyle	2,5 mmol
	méthyl-benzyl-cétone	1,1 mmol
	o-méthyl-acétophénone	3,1 mmol
	produits lourds	non dosés
soit :	équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>21,4</u>

18.6. Réactivité avec l'acétate de butyle

18.6.1. Essai No 14

Conditions expérimentales

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2j

Addition "indirecte"

éther	100 ml
acétate de butyle	150 mmol
température	34 °
durée	2,5 h

Identification des composés obtenus :

méthyl-benzyl-cétone

Obtenue par c.p.p.v. (cf. cond.exp.14.2)

Constantes physiques : $n_D^{23} = 1,5160$
 litt.[120]: $n_D^{20} = 1,5168$

Spectre IR } Identiques à ceux décrits dans 18.5.1
 Spectre RMN }

Chromatographie de partage gaz-liquide :

Colonne et conditions identiques à celles employées
 pour le même produit dans l'essai No 12.

dibenzyl-méthyl-carbinol

Obtenu par c.p.p.v. (voir cond.exp.14.2)

Constantes physiques : $n_D^{20} = 1,5670$; $d_4^{23} = 1,026$
 litt.[118]: $n_D^{20} = 1,5692$; $d_4^{20} = 1,0287$

Spectre IR (CCl_4 1 %) :

3590 cm^{-1} : OH tertiaire

1600 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique

690 cm^{-1} : monosubstitution du noyau aromatique

Spectre RMN (référence TMS, solvant CCl_4) :

1,0 ppm (s)	3 H
1,45 ppm (s)	1 H qui disparaît par deutération
1,7 ppm (s)	4 H
7,25 ppm (s)	10 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

Colonne de 2 m, $\varnothing$ 3 mm. Phase fixe : 15 % d'Apiézone sur célite. $T_c = 210^\circ$; $d_{N_2} = 25$ ml/min ; $t_R = 13$ min.

Ce temps de rétention est identique à celui du dibenzyl-méthyl-carbinol de référence.

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$:

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	22,1 mmol
dibenzyle	10,8 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>110</u>

Obtenu : toluène	34,4 mmol
dibenzyle	15,7 mmol
méthyl-benzyl-cétone	4,2 mmol
dibenzyl-méthyl-carbinol	19,6 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>109,2</u>

18.7. Réactivité avec le chloroformiate d'éthyle

18.7.1. Essai No 15

Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2d

Addition du $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ sur le chloroformiate d'éthyle

éther	100 ml
chloroformiate d'éthyle	300 mmol
température	34 °
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :phénylacétate d'éthyle

Cet ester a été obtenu par c.p.p.v. (cond.exp.14.2)

Constantes physiques : $n_D^{24} = 1,498$

litt.[119a] $n_D^{18,5} = 1,4992$

Spectre IR (film capillaire) :

1730 cm^{-1} : ester

1030 cm^{-1} : ester

690-710 cm^{-1} : monosubstitution du noyau aromatique

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3) :

1,1 - 1,3 ppm (t) 3 H

3,6 ppm (s) 2 H

3,9 - 4,3 ppm (q) 2 H

7,3 ppm (s) 5 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

colonne de 2 m, diamètre 3 mm. Phase fixe : 15 %

d'Apiézone M sur célite. $T_C = 180^\circ$; $d_{N_2} = 30 \text{ ml/min}$;

$t_R = 4 \text{ min } 50 \text{ s.}$

Le temps de rétention est identique à celui du
phénylacétate d'éthyle de référence.

o-toluate d'éthyle

Obtenu par c.p.p.v.

Constantes physiques : $n_D^{23} = 1,506$; $d_4^{23} = 1,032$

litt.[119b]: $n_D^{21,6} = 1,50699$; $d_4^{20} = 1,033$

Spectre IR (CCl_4 1 %) :

1720 cm^{-1} : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-O}$ (ester)

1300 cm^{-1} : ester

745 cm^{-1} : noyau aromatique o-disubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3) :

1,2 - 1,5 ppm (t)	3 H
2,6 ppm (s)	1 H
4,15 - 4,55 ppm (q)	2 H
7,1 - 7,5 ppm (massif)	4 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

Colonne et conditions identiques à celles employées pour le phénylacétate d'éthyle; $t_r = 5 \text{ min } 48 \text{ s.}$

Ce temps de rétention est identique à celui de l'o-toluate d'éthyle de référence.

tribenzylcarbinol

Cet alcool a été obtenu par recristallisation du résidu de distillation dans l'éthanol.

Constantes physiques : F = 112 - 113°

litt.[20] : 115 - 116°

Spectre IR (KBr 1 %) :

3560 cm^{-1} : OH dimère

1600 cm^{-1} : noyau aromatique

710 - 700 cm^{-1} : noyau aromatique monosubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3) :

1,5 ppm (s)	1 H	qui disparaît par deutération
2,8 ppm (s)	6 H	
7,3 ppm (s)	15 H	

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	36 mmol
dibenzyle	7,9 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>159,8</u>

Obtenu : toluène	47,7 mmol
dibenzyle	30,0 mmol
phénylacétate d'éthyle	7,1 mmol
o-toluate d'éthyle	12,0 mmol
tribenzylcarbinol	8,0 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>150,8</u>

18.8. Réactivité avec le benzonitrile

18.8.1. Essai No 16

Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 2h

Addition de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ sur le benzonitrile .

éther	100 ml
benzonitrile	150 mmol
température	34 °
durée	3,5 h

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	23,95 mmol
dibenzyle	5,8 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$	<u>107,4</u>

Obtenu : toluène	79,5 mmol
dibenzyle	12,4 mmol
alcool benzylique	2,0 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$	<u>106,3</u>

18.9. Réactivité avec l'oxyde de propylène

18.9.1. Essai No 17

Conditions expérimentales :

Addition de l'oxyde de propylène sur le chlorure de benzylmagnésium

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$	950 mmol
oxyde de propylène	750 mmol
éther	500 ml
température	34 °
durée	2,5 h

Identification des produits obtenus :

Les alcools obtenus ont été séparés par c.p.p.v.
(cf. cond.exp. 14.2.3)

phényl-1 butanol-2

Spectre IR (film capillaire) :

- 3360 cm^{-1} : OH associés
1600 cm^{-1} : noyau aromatique
695 cm^{-1} : noyau aromatique monosubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

- 0,8 - 1,0 ppm (triplet) 3 H
1,2 - 1,5 ppm (multiplet) 2 H
2,3 ppm (singulet) 1 H qui disparaît par deutération
2,6 - 2,75 ppm (multiplet) 2 H
3,4 - 3,8 ppm (massif) 1 H
7,2 ppm (singulet) 5 H

Chromatographie de partage gaz-liquide :

Colonne et conditions identiques à celles employées pour le dosage (14.1.6).

Le temps de rétention est identique à celui d'un échantillon authentique.

phényl-4 butanol-2

Constantes physiques : $n_D^{25} = 1,5124$; $d_4^{24} = 0,9801$
litt.[122a] : $n_D^{16,5} = 1,5170$; $d_4^{16,5} = 0,9899$

Spectre IR (film capillaire) :

- 3360 cm^{-1} : OH associés
1600 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique
695 cm^{-1} : noyau aromatique monosubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

1,05 - 1,25 ppm	(doublet)	3 H
1,5 - 1,9 ppm	(massif)	2 H
2,5 - 2,8 ppm	(massif)	2 H
2,95 ppm	(singulet)	1 H qui disparaît par deutération
3,55 - 3,9 ppm	(quadruplet)	1 H
7,2 ppm	(singulet)	5 H

méthyl-2 phényl-3 propanol

Constantes physiques : $n_D^{25} = 1,5170$; $d_4^{24} = 0,9802$
 litt.[122b] : $n_D^{25} = 1,5189$; $d_4^{20} = 0,9826$

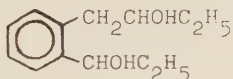
Spectre IR (film capillaire) :

3360 cm^{-1} : OH associés
 1600 cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique
 695 cm^{-1} : noyau aromatique monosubstitué

Spectre RMN (référence TMS, solvant CDCl_3)

0,85 - 1 ppm	(doublet)	3 H
1,8 - 3 ppm	(massif)	3 H
2,7 ppm	(singulet)	1 H qui disparaît par deutération
3,4 - 3,5 ppm	(doublet)	2 H
7,2 ppm	(singulet)	5 H

diol



Ce produit n'a pu être isolé, comme nous l'avons signalé précédemment (§ 11.2.1), aussi nous avons réalisé une oxydation permanganique d'une partie de la fraction de distillation contenant le diol. Cette opération a été réalisée suivant la technique décrite par GILMAN [18b] et reprise par MIRAVALLES & JACOT-GUILLARMOD [25].

A 6,8 g de produit, dispersé sous agitation dans 1 l NaOH 2N à 80°, on ajoute, par portions de 10 g environ toutes les 30 min, 50 g de KMnO_4 en poudre. L'addition

terminée, on maintient l'agitation à 80° pendant 15 h. On détruit l'excès de KMnO_4 avec un peu d'alcool, on filtre, on amène à pH 1 env. avec H_2SO_4 conc. et on filtre dans un creuset de Gooch. Le précipité est lavé avec 10 ml de chloroforme. La partie insoluble (684 mg) est sublimée : acide téréphtalique (spectre IR identique à celui d'un échantillon témoin). La solution aqueuse est extraite à l'éther. Après évaporation, on lave le résidu avec du chloroforme. La partie insoluble (812 mg) est formée d'acide phtalique (spectre IR identique à celui d'un échantillon témoin). Les solutions chloroformiques évaporées ne fournissent pas d'acide benzoïque.

18.9.2. Essai No 18

Conditions expérimentales :

Addition de l'oxyde de propylène au dibenzylmagnésium

dibenzylmagnésium	78,3	mmol
oxyde de propylène	135	mmol
éther	375	ml
température	34	°
durée	2	h

Identification des produits obtenus :

Les deux alcools obtenus sont le phényl-4 butanol-2 et le méthyl-2 phényl-3 propanol. Ils n'ont pas été isolés; nous les avons identifiés par leurs temps de rétention en c.p.v. (cond.exp. voir 14.1.6) et de plus l'adjonction d'un échantillon authentique produit une exaltation du pic correspondant.

Oxydation du résidu de distillation :

Le résidu de distillation (2,1 g) a été oxydé suivant la méthode décrite précédemment par 12,5 g de KMnO_4 dans 250 ml de NaOH (2N) pendant 15 h. On obtient ainsi de l'acide benzoïque (1,2 g) et de l'acide téréphtalique (0,124 g).

18.9.3. Essai No 19Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 3e

Addition de l'oxyde de propylène au tétrabenzyltitane

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	400 ml
oxyde de propylène	100 mmol
température	33 °
durée	4 h

Bilan effectué sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Engagé : $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$	11,6 mmol
dibenzyle	0,5 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>46,4</u>

Obtenu : toluène	49,7 mmol
dibenzyle	4,2 mmol
soit : équivalents $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	<u>57,9</u>

18.10. Réactivité avec le gaz carbonique18.10.1. Essai No 20Conditions expérimentales :

$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ préparé selon essai 3f

Passage d'un courant de CO_2 sec sur $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$

hexane	350 ml
temps de passage du CO_2	3 h
température	24 °

Bilan effectué sur $C_6H_5CH_2^-$

Engagé :	$Ti(C_6H_5CH_2)_4$	19,7 mmol
	dibenzyle	0,5 mmol
soit :	équivalents $C_6H_5CH_2^-$	<u>79,8</u>
Obtenu :	toluène	79,5 mmol
	dibenzyle	5,2 mmol
soit :	équivalents $C_6H_5CH_2^-$	<u>89,9</u>

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.F.Herman & W.K.Nelson, J.Amer.chem.Soc. 75, 3877 (1953)
- (2) K.Clauss & C.Beerman, Angew.Chemie 71, 627 (1959)
- (3) H.J.Berthold & C.Groh, Z.anorg.allg.Chem. 319, 230 (1963)
- (4) K.H.Thiele & J.Müller, J.prkt.Chem. 38, 147 (1968)
- (5) V.N.Latyaeva, G.A.Razuvaev, A.V.Malysheva & G.A.Kilyakova, J.organomet.Chem. 2, 388 (1964)
- (6) G.A.Razuvaev, V.N.Latyaeva, A.V.Malysheva & G.A.Kilyakova, Doklady Akad.Nauk S.S.R. 150, 556 (1963)
- (7) K.S.Boustany, K.Bernauer & A.Jacot-Guillarmod, Helv. 50, 1080 (1967)
- (8) R.Tabacchi, K.S.Boustany & A.Jacot-Guillarmod, Helv. 53, 1971 (1970)
- (9) U.Giannini & U.Zucchini, Chem.Comm. 940 (1968)
- (10) K.S.Boustany, K.Bernauer & A.Jacot-Guillarmod, Helv. 50, 305 (1967)
- (11) A.Jacot-Guillarmod, R.Tabacchi & J.Porret, Helv. 53, 1491 (1970)
- (12) V.Grignard, Ann.Chim. 24, 469 (1901)
- (13) M.Tiffeneau & R.Delange, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 137, 573 (1903)
- (14) A.E.Tchitchibabin, Ber.deutsch.chem.Ges. 42, 3469 (1909)
- (15) J.Schmidlin & A.Garcia-Bañus, a) Ber.deutsch.chem.Ges. 45, 3193 (1912); b) An.Soc.Españ.Fis.Quim. 10, 298 (1912)
- (16) a) A.Garcia-Bañus & J.Pascual Vila, An.Soc.Españ.Fis.Quim. 19, 326 (1921)
b) A.Garcia-Bañus & Médrano, ibid. 21, 437 (1923)
- (17) A.C.Bottomley, A.L.Lapworth & A.Walton, J.chem.Soc. 2215 (1930)
- (18) H.Gilman & J.E.Kirby, a) J.Amer.chem.Soc. 54, 345 (1932);
b) ibid. 54, 351 (1932)
- (19) H.Gilman & S.A.Harris, J.Amer.chem.Soc. 53, 3541 (1931)
- (20) P.R.Austin & J.R.Johnson, J.Amer.chem.Soc. 54, 647 (1932)
- (21) F.C.Whitmore & T.K.Sloat, J.Amer.chem.Soc. 64, 2968 (1942)
- (22) S.Siegel, S.H.Coburn & D.R.Levering, J.Amer.chem.Soc. 73, 3163 (1951)
- (23) W.M.Boyer & R.R.Jay, J.Amer.chem.Soc. 73, 3237 (1951)
- (24) A.Jacot-Guillarmod, Helv. 40, 1639 (1957)

- (25) R.Miravallés & A.Jacot-Guillarmod, *Helv.* 49, 2313 (1966)
- (26) R.A.Benkeser & T.E.Johnston, *J.Amer.chem.Soc.* 88, 2220 (1966)
- (27) S.Danishefsky & B.H.Migdalof, *Chem.Comm.* 13, 1107 (1969)
- (28) R.Hamelin, *Bull.Soc.chim.France* 915 (1961)
- (29) R.Hamelin, *Bull.Soc.chim.France* 1411 (1961)
- (30) M.Ateunis, *J.org.Chemistry* 27, 596 (1962)
- (31) A.Kirrmann, M.Vallino & J.F.Fauvarque, *Bull.Soc.chim.France* 1409 (1963)
- (32) G.J.Dubsky & A.Jacot-Guillarmod, *Helv.* 53, 1977 (1970)
- (33) P.Tissier & V.Grignard, *C.r.hebd.Séances Acad.Sci.* 132, 683 (1901)
- (34) "Le magnésium en chimie organique", p.191 ; Nancy (1926)
- (35) M.S.Kharasch & O.Reinmuth, "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", Prentice-Hall Inc., New York (1954) ;
a) p.716-766, b) p.961-1012
- (36) M.Tiffeneau & J.Lévy, *Bull.Soc.chim.France* [4] 33, 759 (1921)
- (37) E.R.Trotman, *J.chem.Soc.* 127, 88 (1925)
- (38) J.Houben, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 36, 3087 (1903)
- (39) H.Gilman, J.E.Kirby, Fothergill & Harris, *Proc.Iowa Acad.Sci.* 34, 221 (1927)
- (40) V.Grignard, *Ann.Chim.* 24, 454 (1901)
- (41) A.Oserko, *Ж* 46, 411 (1914)
- (42) D.Ivanoff, *Bull.Soc.chim.France* 37, 287 (1925)
- (43) H.Gilman & S.A.Harris, *J.Amer.chem.Soc.* 53, 3541 (1931)
- (44) R.Lespiau et élèves, *Ann.Chim.* 27, 147,178,184 (1912)
- (45) R.Lespiau et élèves, *Ann.Chim.* 2, 291 (1914)
- (46) V.Grignard, *C.r.hebd.Séances Acad.Sci.* 130, 1322 (1900)
- (47) N.Zelinsky, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 35, 2692 (1902)
- (48) F.Bodroux, *C.r.hebd.Séances Acad.Sci.* 136, 617 (1903)
- (49) G.Schröter, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 36, 3005 (1903)
- (50) R.Meyer & K.Tögel, *Liebigs Ann.Chem.* 347, 55 (1906)
- (51) S.F.Acree, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 37, 625 (1904)
- (52) F.Mayer & O.Schnecko, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 56, 1408 (1923)
- (53) N.Zelinsky, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 35, 2692 (1902)
- (54) V.Grignard, *C.r.hebd.Séances Acad.Sci.* 138, 1049 (1904)
- (55) J.Schmidt, *Ber.deutsch.chem.Ges.* 39, 634 (1906)
- (56) P.R.Austin & J.R.Johnson, *J.Amer.chem.Soc.* 54, 649 (1932)
- (57) V.Grignard, *C.r.hebd.Séances Acad.Sci.* 138, 152 (1904)
- (58) F.Bodroux, *C.r.hebd.Séances Acad.Sci.* 137, 710 (1903) ;
Bull.Soc.chim.France [3] 31, 24 (1904)

- (59) E.E.Blaise, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 132, 38 (1901) ;
J.chem.Soc. 80, 133 (1901)
- (60) C.Moureu & G.Mignonac, C.r.hebd.Séances Acad.Sci.
156, 1801 (1913)
- (61) C.G.Swain, J.Amer.chem.Soc. 69, 2306 (1947)
- (62) H.Gilman & K.Lichtenwalter, Rec.Trav.chim.Pays-Bas
55, 588 (1936)
- (63) H.Gilman, St.John & K.Lichtenwalter, Rec.Trav.chim.Pays-Bas
55, 577 (1936)
- (64) E.Ectors, Bull.Soc.chim.belges 33, 146 (1924)
- (65) E.Ectors, Chem.Zbl. 1924, 913
- (66) C.Moureu & G.Mignonac, Ann.Chim. [9] 14, 322 (1920)
- (67) F.W.Bergstrom & S.H.McAllister, J.Amer.chem.Soc.
52, 2845 (1930)
- (68) B.Oddo, Atti Acad.Lincei 5, 413-548 (1907)
- (69) E.Bergmann & W.Rosenthal, J.prakt.Chem. 135, 267 (1932)
- (70) V.Veer & S.T.Goldschmidt, Rec.Trav.chim.Pays-Bas
65, 793 (1946)
- (71) R.Benkeser & D.Holten, J.Amer.chem.Soc. 73, 5861 (1951)
- (72) Tchéoufaki & Kwang-Liang, Chem.Abstr. 42, 2605 (1948)
- (73) H.Gilman & G.C.Gainer, J.Amer.chem.Soc. 71, 2327 (1949)
- (74) R.C.Fuson & coll., J.org.Chemistry 16, 1529 (1951)
- (75) E.Bergmann & L.Haskelberg, J.chem.Soc. 1 (1939)
- (76) N.G.Gaylor & E.I.Becker, Chem.Rev. 49, 413 (1951)
- (77) L.Henry, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 145, 21,154,406 (1907);
J.chem.Soc. 92, 745 (1907)
- (78) Y.Deux, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 206, 1017 (1938)
- (79) M.Poctivas & B.Tchoubar, C.r.hebd.Séances Acad.Sci.
205, 287 (1937) ; Chem.Abstr. 31, 7853 (1937)
- (80) Y.Deux, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 209, 920 (1938) ;
Chem.Abstr. 33, 1660 (1939)
- (81) Y.Deux, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 211, 441 (1940) ;
Chem.Abstr. 36, 1307 (1942)
- (82) M.Tiffeneau & Kuriaki, C.r.hebd.Séances Acad.Sci.
209, 465, (1939) ; Chem.Abstr. 34, 731 (1940)
- (83) M.Tiffeneau, Weill & B.Tchoubar, C.r.hebd.Séances Acad.Sci.
205, 54 (1937) ; Chem.Abstr. 31, 7409 (1937)
- (84) P.Bedos, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 189, 255 (1929) ;
Chem.Abstr. 24, 76 (1930)
- (85) G.R.Clemo & J.Ormston, J.chem.Soc. 362 (1933)
- (86) B.Tchoubar, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 214, 117 (1942) ;
Chem.Abstr. 37, 3427 (1943)

- (87) J.J.Ritter & K.L.Russel, J.Amer.chem.Soc. 58, 291 (1936)
- (88) B.A.Arbuzov, Chem.Abstr. 33, 6280 (1939)
- (89) M.S.Kharasch & D.B.Clapp, J.org.Chemistry 3, 355 (1938)
- (90) D.L.Cottle & W.C.Holliday, jr., J.org.Chemistry 12, 510 (1947)
- (91) M.S.Kharasch & O.Reinmuth, J.chem.Education 5, 404 (1928) ;
ibid. 8, 1703 (1931)
- (92) C.J.Stevens & R.Pratt, Abstracts of Papers, 119th Meeting
A.C.S., Cleveland, Ohio ; April 1951 ; p.92 M
- (93) T.I.Temnikova & E.N.Kropacheva, Chem.Abstr. 45, 7046 (1951)
- (94) J.Deniau, E.Henry-Basch & P.Fréon, Bull.Soc.chim.France
4414 (1969)
- (95) R.C.Huston & R.Agett, J.org.Chemistry 6, 123 (1941)
- (96) A.Cahours, Ann.Chim. [3] 58, 20 (1860)
- (97) C.Prévost, M.Gaudemar, L.Miginiac, F.Bardone-Gaudemar &
7 M.Andrac, Bull.Soc.chim.France 679 (1959)
- (98) H.Gilman & K.E.Marple, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 55, 133 (1936)
- (99) M.Gaudemar, Bull.Soc.chim.France 1475 (1963)
- (100) a) C.Prévost & M.Gaudemar, C.r.hebd.Séances Acad.Sci.
239, 282 (1954)
b) H.Gilman & J.F.Nelson, J.Amer.chem.Soc. 61, 742 (1939)
- (101) J.L.Namy, H.Basch, E. & P.Fréon, C.r.hebd.Séances Acad.Sci.
269, 1222 (1968)
- (102) E.Frankland, a) Liebigs Ann.Chem. 85, 329 (1853) ;
b) ibid. 95, 33 (1855)
- (103) R.G.Jones, J.Amer.chem.Soc. 69, 2350 (1947)
- (104) M.Gaudemar, Bull.Soc.chim.France 974 (1962)
- (105) E.E.Blaise, Bull.Soc.chim.France [4] 9, 1 (1911)
- (106) A.Jacot-Guillarmod, Helv. 41, 474 (1958)
- (107) H.Gilman & J.F.Nelson, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 55, 518 (1936)
- (108) J.Cason, J.Amer.chem.Soc. 68, 2078 (1946)
- (109) R.N.Lewis & J.R.Wright, J.Amer.chem.Soc. 74, 1253 (1958)
- (110) F.P.Treadwell, "Manuel pratique de chimie analytique",
tome II, Analyse quantitative, p.99 ; Dunod, Paris (1948)
- (111) G.Schwarzenbach & A.Willi, Helv. 34, 528 (1951)
- (112) G.Schwarzenbach, "Die komplexometrische Titration";
F.Enke, Stuttgart (1956)
- (113) W.Biedermann & G.Schwarzenbach, Chimia 2, 56 (1948)
- (114) M.J.Miles, W.J.Mesimer & M.A.E.Atkin, Anal.Chem.
30, 361 (1958)

- (115) D.D.Perrin, W.L.F.Armarego & D.R.Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press (1966)
- (116) H.Gilman, E.A.Zollner & J.B.Dickey, J.Amer.chem.Soc., 51, 1576 (1926)
- (117) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie H 6 523, I 259 II 489
- (118) Beilsteins Handbuch 6 II 647
- (119) a) Handbook of Chemistry and Physics, 44th ed., The Chemical Rubber Publ.Co., Cleveland (1962), p.1254, No 8465
b) ibid. p.1255, No 8441
- (120) Beilsteins Handbuch H 7 303
- (121) Beilsteins Handbuch H 7 306, I 163, II 237
- (122) a) Beilsteins Handbuch H 6 522, I 257, II 486
b) ibid. H 6 524, I 259

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	
1. OBJET DE NOTRE INVESTIGATION	1
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
2.1. Synthèse des tétraorganotitaniques en particulier du tétrabenzyltitane	3
2.2. Réactivité des organomagnésiens en particulier des halogénures de benzylmagnésium	6
2.3. Réactivité des organoaluminiques en particulier du tribenzylaluminium	28
2.4. Réactivité des organozinciques et des organocadmien en particulier des dérivés benzyliques	32
2.5. Réactivité du tétrabenzyltitane	37
RECHERCHE ENTREPRISE	
3. SYNTHÈSE DU TETRABENZYLITANE	39
4. REACTIVITE AVEC L'ACETONE	49
5. REACTIVITE AVEC LA BENZOPHENONE	58
6. REACTIVITE AVEC LE BUTANAL	59
7. REACTIVITE AVEC LE CHLORURE D'ACÉTYLE	63
8. REACTIVITE AVEC L'ACÉTATE DE BUTYLE	67
9. REACTIVITE AVEC LE CHLOROFORMIATE D'ÉTHYLE	69
10. REACTIVITE AVEC LE BENZONITRILE	72
11. REACTIVITE AVEC L'OXYDE DE PROPYLENE	75
12. REACTIVITE AVEC LE GAZ CARBONIQUE	82
13. CONCLUSIONS	84

PARTIE EXPERIMENTALE

14.	METHODES ANALYTIQUES	89
14.1.	Dosages quantitatifs par chromatographie en phase gazeuse	89
14.2.	Séparations par chromatographie préparative en phase vapeur	101
14.3.	Dosage de Ti^{4+} par spectrophotométrie visible	103
14.4.	Dosage du titane trivalent	105
14.5.	Dosage de Mg^{2+} par complexométrie	105
14.6.	Dosage des halogénures par potentiométrie	106
14.7.	Etude spectrophotométrique RMN, IR	106
14.8.	Etude des propriétés physiques	107
15.	SOLVANTS ET PRODUITS DE DEPART	108
15.1.	Synthèse des échantillons authentiques	108
16.	PREPARATION DES REACTIFS DE GRIGNARD	110
16.1.	Préparation du chlorure de benzylmagnésium	110
16.2.	Préparation du dibenzylmagnésium	111
17.	SYNTHESES DU TETRABENZYLITITANE	112
17.1.	Action de $Ti(OBu)_4$ sur $C_6H_5CH_2MgCl$	112
17.2.	Action de $TiCl_4 \cdot 2Py$ sur $C_6H_5CH_2MgCl$	113
17.3.	Action de $TiCl_4$ sur $C_6H_5CH_2MgCl$ dans le toluène	113
17.4.	Action de $TiCl_4$ sur $(C_6H_5CH_2)_2Mg$ dans le pentane (ou l'hexane)	114
18.	REACTIVITE DU TETRABENZYLITITANE	115
18.1.	Appareillage et mode opératoire	115
18.2.	Réactivité avec l'acétone	116
18.3.	Réactivité avec la benzophénone	121
18.4.	Réactivité avec le butanal	122
18.5.	Réactivité avec le chlorure d'acétyle	126
18.6.	Réactivité avec l'acétate de butyle	129
18.7.	Réactivité avec le chloroformiate d'éthyle	130
18.8.	Réactivité avec le benzonitrile	133
18.9.	Réactivité avec l'oxyde de propylène	133
18.10.	Réactivité avec le gaz carbonique	137

BIBLIOGRAPHIE

